

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTVEREINS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
16. Oktober 2003 (16.10.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 03/084489 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: A61K 7/06  
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/03733  
(22) Internationales Anmeldedatum:  
10. April 2003 (10.04.2003)  
(25) Einreichungssprache: Deutsch  
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch  
(30) Angaben zur Priorität:  
102 15 858.4 10. April 2002 (10.04.2002) DE  
102 28 120.3 24. Juni 2002 (24.06.2002) DE  
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): MNEMOSCIENCE GMBH [DE/DE];  
Pauwelsstrasse 19, 52074 Aachen (DE).

Jürgen [DE/DE]; Gartenstrasse 5, 65558 Burgschwalbach  
(DE). BURGHAAUS, Johannes [DE/DE]; Raibacher Tal  
21, 64823 Gross-Umstadt (DE). SENDELBACH, Ger-  
hard [DE/DE]; Robert-Koch-Strasse 22, 64297 Darmstadt  
(DE). BEYER, Angelika [DE/DE]; Schönbornstrasse  
8, 63857 Waldaschaff (DE). MATTINGER, Detlef  
[DE/DE]; Am Mühlgraben 5, 64404 Bickenbach (DE).  
UHL, Stefan [DE/DE]; Pulverhäuser Weg 82, 64295  
Darmstadt (DE). BIRKEL, Susanne [DE/DE]; Felsin-  
strasse 33, 64285 Darmstadt (DE). DUCHSCHERER,  
Anja [DE/DE]; Pfortenstrasse 59, 65589 Hadamar (DE).  
HASSON, Tareq, Ali, Abdulla [DE/DE]; Mauerstrasse  
92, 53064 Aachen (DE). JIANG, Hong-Yan [CN/DE];  
Monheimsallee 1, 52062 Aachen (DE). MÖRSHEIM,  
Simone [DE/DE]; Burgstrasse 54 A, 52249 Eschweiler  
(DE). GHAZLAN, Yasmin [DE/DE]; Schurzelterstrasse  
525, 52074 Aachen (DE).

(72) Erfinder; und  
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LENDLEIN, Andreas  
[DE/DE]; Sundgauerstrasse 142, 14167 Berlin (DE).  
LANG, Günther [DE/DE]; Auf der Roten Erde 10, 64354  
Reinheim (DE). KRATZ, Karl [DE/DE]; Pestalozzi-  
strasse 11, 41236 Mönchengladbach (DE). KRAUSE,  
Thomas [DE/DE]; Ebenstädter Kirchstrasse 16, 64297  
Darmstadt (DE). KALBFLEISCH, Axel [DE/DE]; Am  
Kaiserschlag 80, 64295 Darmstadt (DE). ALLWOHN,

(74) Anwalt: GRÜNECKER, KINKELDEY, STOCKMAIR  
& SCHWANHÄUSSER; Maximilianstrasse 58 80538  
München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR CREATING SHAPE MEMORY EFFECTS ON HAIR BY COMBINING SHAPE MEMORY POLY-  
MERS WITH CATIONIC ACTIVE INGREDIENTS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ERZEUGUNG VON FORMGEDÄCHTNISEFFEKTEN AUF HAAREN DURCH KOM-  
BINATION VON FORMGEDÄCHTNISPOLYMEREN MIT KATIONAKTIVEN WIRKSTOFFEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for achieving a retrievable reshaping of the hair. According to the invention, a preparation containing at least one first active ingredient or active ingredient complex is applied to the hair. Said preparation alone or in combination with other substances can give the hair a shape-memory effect once it has been applied to the hair and has undergone the inventive treatment. The preparation also contains at least one second active ingredient, which is a cationic substance. The hair is given a specific (permanent) style and said permanent style is fixed by inducing a chemical or physical modification to the applied active ingredients. After a desired or undesired deformation of the memory shape, the original memory shape can be reproduced by a physical stimulation. In addition to the permanent hairstyle, a second (temporary) style can be imprinted. The invention also relates to a method for reproducing a previously programmed, permanent hairstyle, which has been temporarily reshaped or deformed in another manner into a temporary style.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Verfahren zur Erzielung einer abrufbaren Haarumformung beschrieben. Hierbei wird eine Zu-  
sammensetzung auf das Haar aufgebracht, welche mindestens einen ersten Wirkstoff oder Wirkstoffkomplex enthält, welcher alleine  
oder in Kombination mit weiteren Stoffen in der Lage ist, nach Aufbringung auf Haaren und nach Durchführung der erfindungsge-  
mässen Behandlung den Haaren einen Formgedächtnis-Effekt zu verleihen. Die Zusammensetzung enthält zusätzlich mindestens  
einen zweiten Wirkstoff, bei dem es sich um einen kationaktiven Stoff handelt. Das Haar wird in eine bestimmte (permanente) Form  
gebracht und anschliessend wird die permanente Form durch Induzierung einer chemischen oder physikalischen Veränderung der  
aufgebrachten Wirkstoffe fixiert, wobei nach einer gewollten oder ungewollten Deformation der Gedächtnisform die ursprüngliche  
Gedächtnisform durch eine physikalische Stimulation wiederherstellbar ist. Zusätzlich zu der permanenten Frisurenform kann eine  
zweite (temporäre) Form aufgeprägt werden. Weiterhin wird ein Verfahren beschrieben zur Wiederherstellung einer zuvor program-  
mierten, permanenten Frisurenform, welche vorübergehend in eine temporäre Form umgeformt oder anderweitig deformiert wurde.



WO 03/084489 A1



MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO,  
RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,  
UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

- (84) **Bestimmungsstaaten** (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

VERFAHREN ZUR ERZEUGUNG VON FORMGEDÄCHTNISEFFEKTEN AUF HAAREN DURCH KOMBINATION  
VON FORMGEDÄCHTNISPOLYMEREN MIT KATIONAKTIVEN WIRKSTOFFEN

- Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur
- 5 Erzielung einer abrufbaren Haarumformung unter Verwendung von Kombinationen aus kationaktiven Wirkstoffen und Wirkstoffen, welche den Haaren einen Formgedächtniseffekt verleihen, insbesondere von Formgedächtnispolymeren oder von zu Formgedächtnispolymeren vernetzbaren Makromeren.
- 10 Bei der Formgebung von Haaren wird im allgemeinen zwischen temporärer und dauerhafter, permanenter Haarverformung unterschieden. Eine temporäre Haarverformung erfolgt in der Regel unter Verwendung von Zusammensetzungen auf Basis von Lösungen oder
- 15 Dispersionen haarfestigender Polymere. Derartige Produkte verleihen den Haaren durch den Polymerzusatz mehr oder weniger Halt, Volumen, Elastizität, Sprungkraft und Glanz. Diese Stylingprodukte erleichtern z.B. als Gel die Formgebung und Erstellung der Frisur, verbessern als Haarspray den Stand einer
- 20 erstellten Frisur und erhöhen als Festigerschaum das Volumen des Haares. Nachteilig ist, dass die gewünschten Effekte nur von relativ kurzer Dauer sind und durch äußere Einflüsse wie Kämmen, Wind, hohe Luftfeuchtigkeit oder Kontakt mit Wasser rasch wieder verloren gehen. Eine permanente Haarverformung erfolgt in der
- 25 Regel durch eine Dauerwellbehandlung. Hierbei werden Disulfidbindungen im Haar reduktiv gespalten, das Haar in die neue Form gebracht und durch oxidative Bildung neuer Disulfidbindungen fixiert. Nachteilig ist, dass durch die erforderliche chemische Behandlung des Haares mit Reduktions- und Oxidationsmitteln eine
- 30 Beeinträchtigung der Haarstruktur nicht vermieden werden kann. Ein weiterer Nachteil der bisher bekannten Verfahren zur Haarumformung ist, dass es nicht möglich ist, eine Umformung in relativ einfacher Weise rückgängig zu machen, d.h. von einer Frisurenform ohne aufwändige Neuerstellung zu einer anderen zu gelangen.

Aus der JP 04-41416 sind Haarkosmetika bekannt, welche bestimmte lineare Polyurethane mit einer Glasübergangstemperatur  $T_g$  von 40-90°C enthalten. Das beschriebene Verfahren zur Haarbehandlung entspricht einer Behandlung mit einem typischen Thermoplasten. Nach Auftragen der Zusammensetzung wird oberhalb von  $T_g$  die Frisurenform erstellt und durch Abkühlen unter  $T_g$  fixiert. Bei erneutem Erwärmen oberhalb  $T_g$  erweicht das Polymer und eine neue Frisur kann erstellt werden. Ein Verfahren für eine abrufbare, reversible Haarumformung wird nicht beschrieben.

Die der vorliegenden Erfindung zugrunde liegende Aufgabe bestand darin, Zusammensetzungen mit einer verbesserten Wirksamkeit und Performance im Hinblick auf eine abrufbare Haarverformung mit hohem Wiederherstellungsgrad einer programmierten Frisurenform zur Verfügung zu stellen. Eine verbesserte Wirksamkeit oder Performance kann z.B. eine verbesserte Haftung am Haar, eine verbesserte Dauerhaftigkeit der Wirkung, höhere Wiederherstellungsgrade einer programmierten Frisurenform etc. sein. Eine weitere Aufgabe bestand darin, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, mit dem es möglich ist, eine dauerhafte Haarumformung ohne schädigenden Eingriff in die Haarstruktur zu erreichen. Eine weitere Aufgabe bestand darin, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, welches ermöglicht, temporäre Umformungen mehrfach in einfacher Weise rückgängig zu machen und mit hoher Genauigkeit zu einer zuvor erstellten, programmierten, permanenten Frisurenform zurückzukehren. Eine weitere Aufgabe bestand darin, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, welches ermöglicht, in einfacher Weise und mit hoher Genauigkeit auf äußere Einflüsse zurückzuführende Deformationen einer Frisur rückgängig zu machen und zu einer zuvor erstellten, programmierten, permanenten Frisurenform zurückzukehren.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Haarbehandlung, wobei

- eine Wirkstoffzusammensetzung auf das Haar aufgebracht wird, wobei die Wirkstoffzusammensetzung mindestens einen ersten  
5 Wirkstoff oder ersten Wirkstoffkomplex enthält, die ausgewählt sind bzw. gebildet werden aus Stoffen, welche alleine oder in Kombination mit weiteren Stoffen in der Lage sind, nach Aufbringung auf Haaren und nach Durchführung der im folgenden beschriebenen Behandlung den Haaren einen Formgedächtnis-Effekt  
10 zu verleihen, und wobei die Wirkstoffzusammensetzung mindestens einen zweiten Wirkstoff enthält, der ausgewählt ist aus kationaktiven Wirkstoffen;
  - vorher, gleichzeitig oder nach dem Aufbringen der Wirkstoffzusammensetzung das Haar in eine bestimmte Form  
15 (permanente Gedächtnisform) gebracht wird und
  - anschließend die Gedächtnisform durch Induzierung einer chemischen oder physikalischen Veränderung der aufgetragenen Wirkstoffe fixiert wird;wobei nach einer gewollten oder ungewollten Deformation der  
20 Gedächtnisform die ursprüngliche Gedächtnisform durch eine physikalische Stimulation im wesentlichen wiederherstellbar ist.

- Eine Ausführungsform betrifft ein Verfahren zur Haarbehandlung  
25 unter Verwendung einer Wirkstoffzusammensetzung in der mindestens zwei Stoffe enthalten sind, die einzeln keine oder nur schwache Formgedächtniseigenschaften aufweisen und die bei gemeinsamer Anwendung gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren Haaren einen synergistisch gesteigerten Formgedächtnis-Effekt verleihen.
- 30 Hierbei können die mindestens zwei Stoffe entweder den oben genannten ersten Wirkstoff und den oben genannten, kationaktiven zweiten Wirkstoff umfassen oder die mindestens zwei Stoffen bilden den oben genannten Wirkstoffkomplex.

Eine besondere Ausführungsform betrifft ein Verfahren zur Haarbehandlung, wobei

- der erste Wirkstoff der auf das Haar aufgebracht wird  
Zusammensetzung ein vernetzbares Makromer ist, welches nach  
5 Vernetzung ein Formgedächtnispolymer bildet, wobei das Makromer
  - a) vernetzbare Bereiche enthält, die durch chemische Bindungen vernetzbar sind und
  - b) thermoplastische Bereiche enthält, die nicht chemisch vernetzbar sind,
- 10 - vorher, gleichzeitig oder anschließend das Haar in eine bestimmte (permanente) Form gebracht wird und
- anschließend die Form durch chemische Vernetzung des Makromers unter Ausbildung des Formgedächtnispolymers fixiert wird, wobei das Formgedächtnispolymer mindestens eine Übergangs-  
15 temperatur  $T_{trans}$  aufweist.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Aufprägung einer zweiten Frisurenform auf eine einprogrammierte, abrufbare erste Frisurenform. Hierbei wird zunächst eine durch das  
20 oben genannte Verfahren programmierte Frisur (permanente Form) auf eine Temperatur oberhalb  $T_{trans}$  erwärmt. Anschließend wird das Haar in die gewünschte zweite (temporäre) Form gebracht und die zweite Form wird durch Abkühlen auf eine Temperatur unterhalb  $T_{trans}$  fixiert.

25

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Wiederherstellung einer zuvor durch das oben genannte Verfahren einprogrammierten ersten Frisur (permanente Form). Hierfür wird eine Frisur in einer temporären Form oder eine durch  
30 Kaltverformung deformierte Frisur auf eine Temperatur oberhalb  $T_{trans}$  erwärmt.

Formgedächtnispolymere im Sinne der Erfindung sind Polymere, aus denen sich Materialien herstellen lassen mit der Eigenschaft, dass

sich ihnen eine beliebige Form (permanente Form) aufprägen läßt, in die sie sich nach einer Deformation oder nach Aufprägen einer zweiten Form (temporäre Form) spontan und ohne äußere Krafteinwirkung durch blosses Erwärmen oder durch einen anderen energetischen Stimulus zurückverwandeln. Deformation und Rückverwandlung (recovery) sind dabei mehrfach möglich. Der Grad der Erreichung der ursprünglichen, permanenten Form ist bei einem ersten Relaxationszyklus, bestehend aus Deformation und Rückverwandlung, in der Regel etwas geringer als bei nachfolgenden Zyklen, vermutlich wegen der Beseitigung von anfänglich noch vorhandenen Fehlstellen, Texturen etc.. Ein besonders hoher Rückverwandlungsgrad wird dann aber bei den nachfolgenden Relaxationszyklen erreicht. Der Grad der Rückverwandlung beträgt beim ersten Relaxationszyklus vorzugsweise mindestens 30%, besonders bevorzugt mindestens 50% und bei den nachfolgenden Relaxationszyklen vorzugsweise mindestens 60%, besonders bevorzugt mindestens 80%. Er kann aber auch 90% und mehr betragen. Der Grad der Rückverwandlung kann gemessen werden wie bei üblichen curl retention Messungen durch einfache Längenmessung einer behandelten Haarlocke oder durch bekannte, geeignete Zug-Dehnungs-Experimente. Der Formgedächtnis -Effekt von Haaren ist die Eigenschaft, dass eine bestimmte Frisurenform (permanente Gedächtnisform) nach einer Deformation spontan und ohne äußere Krafteinwirkung durch blosses Erwärmen oder durch einen anderen energetischen Stimulus im wesentlichen wiederhergestellt werden kann, d.h. bei einem ersten Relaxationszyklus vorzugsweise zu mindestens 30%, besonders bevorzugt zu mindestens 50% und bei den nachfolgenden Relaxationszyklen vorzugsweise zu mindestens 60%, besonders bevorzugt zu mindestens 80% oder 90%.

. 30

Zu Formgedächtnispolymeren vernetzbare Makromere bzw. Prepolymere im Sinne der Erfindung sind Polymere oder Oligomere, bei denen das Fixieren einer aufgeprägten permanenten Form dadurch erfolgt, dass einzelne Polymer- oder Oligomerstränge durch chemische Bindungen

- miteinander verknüpft werden. Die Vernetzung über chemische Bindungen kann über ionische oder kovalente Bindungen erfolgen. Die Vernetzungsreaktion kann eine beliebige chemische Reaktion, z.B. eine Salzbildungsreaktion, eine Kondensationreaktion, eine
- 5 Additionsreaktion, eine Substitutionsreaktion oder eine radikalisch oder photochemisch induzierte Reaktion sein. Die Vernetzungsreaktion kann mittels geeigneter Katalysatoren oder Initiatoren oder katalysatorfrei erfolgen. Sie kann durch eine geeignete Energiequelle ausgelöst werden, z.B. durch
- 10 elektromagnetische Strahlung, Ultraschall, Wärme oder mechanische Energie. Eine Kombination zweier oder mehrerer Startverfahren kann gegebenenfalls zur Erhöhung der Effizienz oder der Geschwindigkeit der Vernetzungsreaktion eingesetzt werden.
- 15 Erfindungsgemäß geeignete Formgedächtnispolymere weisen mindestens eine Übergangstemperatur  $T_{\text{trans}}$  auf. Hierbei kann es sich um eine Schmelztemperatur  $T_m$  oder um eine Glasübergangstemperatur  $T_g$  handeln. Oberhalb von  $T_{\text{trans}}$  weist das Polymer ein niedrigeres Elastizitätsmodul auf als unterhalb von  $T_{\text{trans}}$ . Das Verhältnis der
- 20 Elastizitätsmodule unter- und oberhalb von  $T_{\text{trans}}$  ist vorzugsweise mindestens 20. Die Übergangstemperatur  $T_{\text{trans}}$  ist vorzugsweise größer als Raumtemperatur ( $20^\circ\text{C}$ ), insbesondere mindestens  $30^\circ\text{C}$ , besonders bevorzugt mindestens  $40^\circ\text{C}$  und ist diejenige Temperatur, bei deren Überschreiten die spontane Rückbildung der permanenten
- 25 Form aus der deformierten oder aus der temporären Form erfolgt.
- Frisur oder Frisurenform im Sinne der Erfindung ist breit zu verstehen und umfaßt beispielsweise auch den Grad der Wellung oder den Grad der Glattheit von Haaren. Eine programmierte Frisur im
- 30 Sinne der Erfindung ist eine Ansammlung von Haaren, die durch vernetzte und in einer permanenten Form fixierte Formgedächtnispolymere eine bestimmte Form aufweisen. Wiederherstellung einer programmierten Frisur im Sinne der Erfindung bedeutet, dass sich die programmierte Frisur nach einer Deformation



wieder zu vorzugsweise mindestens 60%, besonders bevorzugt mindestens 80% zurückbildet, bezogen auf die Form, die nach einem ersten Relaxationszyklus entsteht. Der Grad der Wiederherstellung kann beispielsweise durch Längenmessung einer Haarlocke oder einer  
5 Haarsträhne erfolgen.

Geeignete, zu Formgedächtnispolymeren chemisch vernetzbare Makromere oder Prepolymere sind Makromonomere, die polymerisiert oder durch einzelne chemische Bindungen vernetzt werden können.

10 Die chemisch vernetzten Polymere werden in der WO 99/42147 auch als Thermosetpolymere bezeichnet. Die in der WO 99/42147 beschriebenen Makromere und Thermosetpolymere sind erfindungsgemäß geeignet und Bestandteil dieser Anmeldung. Weiche, thermoplastische Segmente (Schaltsegmente) mit einer

15 Übergangstemperatur  $T_{trans}$  sind durch chemische, vorzugsweise kovalente Bindungen vernetzt. Es werden also Schaltsegmente und Netzpunkte benötigt, wobei die Netzpunkte die permanente Form fixieren und die Schaltsegmente die temporäre Form. Der Formgedächtniseffekt beruht auf der Änderung der Elastizität bei

20 über- oder unterschreiten der  $T_{trans}$ . Das Verhältnis der Elastizitätsmodule unter- und oberhalb von  $T_{trans}$  ist vorzugsweise mindestens 20. Je größer dieses Verhältnis, umso ausgeprägter ist der Formgedächtniseffekt. Es lassen sich vier Typen von Thermosetpolymeren mit Formgedächtniseigenschaften unterscheiden:

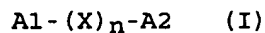
25 Netzwerkpolymere, durchdringende Netzwerke, semi-durchdringende Netzwerke und gemischt durchdringende Netzwerke. Netzwerkpolymere können gebildet werden durch kovalente Verknüpfung von Macromonomeren, d.h. von Oligomeren oder Polymeren mit verknüpfbaren, reaktiven Endgruppen, vorzugsweise ethylenisch

30 ungesättigten, radikalisch oder photochemisch reaktiven Endgruppen. Die Vernetzungsreaktion kann z.B. durch licht- oder wärmesensitive Initiatoren, durch Red-Ox-Systeme oder deren Kombinationen oder initiatorfrei, z.B. durch UV-Licht, Wärme oder mechanischen Energieeintrag gestartet werden. Durchdringende

Netzwerke werden gebildet aus mindestens zwei Komponenten, die jede für sich aber nicht untereinander vernetzt sind. Gemischt durchdringende Netzwerke werden gebildet aus mindestens zwei Komponenten, wobei eine Komponente durch chemische Bindungen und  
5 eine andere Komponente durch physikalische Wechselwirkungen vernetzt ist. Semi-durchdringende Netzwerke werden gebildet aus mindestens zwei Komponenten, von denen eine chemisch vernetzbar und die andere nicht vernetzbar ist und beide Komponenten nicht durch physikalische Methoden getrennt werden können.

10

Grundsätzlich geeignet sind alle synthetischen oder natürlichen Oligomere und Polymere mit reaktiven End- oder Seitengruppen, welche dem vernetzten Formgedächtnispolymer eine geeignete Übergangstemperatur  $T_{trans}$  und geeignete Elastizitätsmodule ober-  
15 und unterhalb von  $T_{trans}$  verleihen und wobei die End- oder Seitengruppen entweder bereits bei der Herstellung oder anschließend durch eine Derivatisierung in einer reaktiven Form vorliegen, die eine Vernetzungsreaktion mit den o.g. Methoden zulassen. Geeignete Makromere sind z.B. solche der allgemeinen  
20 Formel



wobei A1 und A2 für reaktive, chemisch vernetzbare Gruppen stehen und  $-(X)_n-$  für ein divalentes, thermoplastisches Polymer- oder Oligomersegment steht. A1 und A2 sind bevorzugt Acrylat- oder  
25 Methacrylatgruppen. Das Segment  $(X)_n$  steht vorzugsweise für Polyester-, Oligoester-, Polyalkylenglykol-, Oligoalkylenglykol-, Polyalkylencarbonat- und Oligoalkylencarbonatsegmente, wobei die Alkylengruppen vorzugsweise Ethylen- oder Propylengruppen sind. Geeignete Makromonomere zur Bildung von Thermosetpolymeren mit  
30 Formgedächtniseigenschaften sind Oligo- oder Poly( $\epsilon$ -caprolactone), Oligo- oder Polylactide, Oligo- oder Polyalkylenglykole, z.B. Polyethylen- oder Polypropylenglykol oder deren Blockcopolymere, wobei die genannten Polymere oder Oligomere end- oder seitenständig mit mindestens zwei radikalisch polymerisierbaren,

ethylenisch ungesättigten Gruppen, beispielsweise Acrylaten oder Methacrylaten substituiert sind.

- Bei den Polymersegmenten kann es sich um von natürlichen Polymeren wie z.B. Proteinen oder Polysacchariden abgeleitete Segmente handeln. Es kann sich auch um synthetische Polymerblöcke handeln. Geeignete natürliche Polymersegmente sind Proteine wie Zein, modifiziertes Zein, Casein, Gelatin, Gluten, Serum albumin oder Collagen, sowie Polysaccharide wie Alginate, Cellulosen, Dextran, Pullulan oder Polyhyaluronsäure sowie Chitin, Poly(3-hydroxyalkanoat), insbesondere Poly( $\beta$ -hydroxybutyrat), Poly(3-hydroxyoctanoate) oder Poly(3-hydroxyfettsäuren). Geeignet sind auch Derivate natürlicher Polymersegmente, z.B. alkylierte, hydroxyalkylierte, hydroxylierte oder oxidierte Modifikationen. Synthetisch modifizierte natürliche Polmere sind z.B. Cellulose-derivate wie Alkylcellulosen, Hydroxyalkylcellulosen, Celluloseether, Celluloseester, Nitrocellulosen, Chitosan oder Chitosanderivate, die z.B. durch N- oder/und O-Alkyl- oder Hydroxyalkylsubstitution erhalten werden. Beispiele sind Methylcellulose, Ethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose, Hydroxybutylmethylcellulose, Celluloseacetat, Cellulosepropionat, Celluloseacetatbutyrat, Celluloseacetatphthalat, Carboxymethylcellulose, Cellulose-triacetat oder Cellulosesulfate Natriumsalz. Diese werden nachfolgend zusammenfassend als "Cellulosen" bezeichnet.

- Geeignete synthetische Polymerblöcke sind Polyphosphazene, Poly(vinyl alcohole), Polyamide, Polyesteramide, Polyaminosäuren, Polyanhydride, Polycarbonate, Poly(lactid-co-glycolide), Polyacrylate, Polyalkylene, Polyacrylamide, Polyalkylenglycole, Polyalkylenoxide, Polyalkylenterephthalate, Polyorthoester, Polyvinylether, Polyvinylester, Polyvinylhalogenide, Polyvinylpyrrolidon, Polyester, Polylactide, Polyglycolide, Polysiloxane, Polyurethane sowie deren Copolymere. Beispiele

- geeigneter Polyacrylate sind Poly(methylmethacrylat), Poly(ethylmethacrylat), Poly(butylmethacrylat), Poly(isobutylmethacrylat), Poly(hexylmethacrylat), Poly(isodecylmethacrylat), Poly(laurylmethacrylat),
- 5 Poly(phenylmethacrylat), Poly(methylacrylat), Poly(isopropylacrylat), Poly(isobutylacrylat) oder Poly-(octadecylacrylat). Geeignete synthetische, leicht biologisch abbaubare Polymersegmente sind Polyhydroxysäuren wie Polylactide, Polyglycolide und deren Copolymere, Poly(ethylenterephthalat);
- 10 Poly(hydroxybutansäure); Poly(hydroxyvaleriansäure); Poly[lactid-co-( $\epsilon$ -caprolacton)]; Poly[glycolid-co-( $\epsilon$ -caprolacton)]; Polycarbonate, Poly(aminosäuren); Poly(hydroxyalkanoate); Polyanhydride; Polyorthoester sowie deren Mischungen und Copolymere. Beispiele schlechter biologisch abbaubarer
- 15 Polymersegmente sind Poly(methacrylsäure), Poly(acrylsäure), Polyamide, Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyvinylphenol sowie deren Mischungen und Copolymere.
- 20 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die Zusammensetzung eine Mischung aus (A) Makromeren die mit mindestens zwei reaktiven, vernetzbaren Gruppen substituiert sind und (B) Makromeren, die mit nur einer reaktiven Gruppe substituiert sind. Geeignete zusätzliche Makromere sind z.B.
- 25 solche der allgemeinen Formel
- $$R-(X')_n-A_3 \quad (II)$$
- wobei R für einen monovalenten organischen Rest, A<sub>3</sub> für eine reaktive, chemisch vernetzbare Gruppe und -(X')<sub>n</sub>- für ein divalentes, thermoplastisches Polymer- oder Oligomersegment steht.
- 30 A<sub>3</sub> ist vorzugsweise eine Acrylat- oder Methacrylatgruppe. Das Segment (X')<sub>n</sub> steht vorzugsweise für Polyalkylenglykole, deren Monoalkylether sowie deren Blockcopolymere, wobei die Alkylengruppen vorzugsweise Ethylen- oder Propylengruppen sind und die Alkylgruppen vorzugsweise 1 bis 30 C-Atome aufweisen.

- Besonders bevorzugt sind Mischungen aus (A) endständig an beiden Enden mit Acryl- oder Methacrylsäure veresterten Polyalkylenglykolen oder Polycaprolactonen und (B) endständig an einem Ende mit Acryl- oder Methacrylsäure veresterten
- 5 Polyalkylenglykol-monoalkylethern, wobei die Alkylengruppen vorzugseise Ethylen- oder Propylengruppen und die Alkylgruppen vorzugsweise C1- bis C30-Alkylgruppen sind. Als Komponente (A), die auch allein einsetzbar ist, sind bevorzugt: Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-dimethacrylat, Poly(DL-lactid)-dimethacrylat, Poly(L-lactid-co-glycolid)-dimethacrylat, Poly(ethylenglykol)di-
- 10 methacrylat, Poly(propylenglykol)dimethacrylat, PEG-block-PPG-block-PEG-dimethacrylat, Poly(ethylenadipat)-dimethacrylat, Hexamethylencarbonat-dimethacrylat. Als Komponente (B) sind z.B. geeignet: Poly(ethylenglykol)monoacrylat,
- 15 Poly(propylenglykol)monoacrylat und deren Monoalkylether.

Eine weitere besondere Ausführungsform betrifft ein Verfahren zur Haarbehandlung, wobei

- der erste Wirkstoff der auf das Haar aufgebracht
- 20 Zusammensetzung ein Formgedächtnispolymer ist, welches mindestens zwei Übergangstemperaturen  $T_{trans}$  und  $T'_{trans}$  aufweist und
  - a) mindestens ein durch physikalische Wechselwirkung vernetzbares hartes Segment mit einer ersten Übergangstemperatur  $T'_{trans}$ ,
  - 25 die oberhalb Raumtemperatur, vorzugsweise mehr als 10°C oberhalb Raumtemperatur liegt, und
  - b) mindestens ein weiches Segment mit einer zweiten Übergangstemperatur  $T_{trans}$ , welche unterhalb von  $T'_{trans}$ , vorzugsweise um mindestens 10°C unterhalb von  $T'_{trans}$  liegt,
  - 30 aufweist,
- vorher, gleichzeitig oder anschließend das Haar in eine bestimmte (permanente) Form gebracht wird und
- anschließend die Form durch physikalische Vernetzung der Formgedächtnispolymere fixiert wird.

- Die Formgebung der Haare erfolgt zweckmäßigerweise unter Erwärmung auf eine Temperatur von mindestens  $T'_{trans}$  und die Haarform wird durch Abkühlung auf eine Temperatur unterhalb  $T'_{trans}$  fixiert. Raumtemperatur bedeutet in der Regel Umgebungstemperatur,
- 5 vorzugsweise mindestens 20°C, bei wärmerem Klima vorzugsweise mindestens 25°C. Das Aufbringen der Zusammensetzung auf das Haar kann auf verschiedene Weisen erfolgen, z.B. direkt durch Versprühen oder indirekt durch Aufbringen zunächst auf die Hand oder auf ein geeignetes Hilfsmittel wie z .B. Kamm, Bürste etc.
- 10 und anschließendem Verteilen im bzw. auf dem Haar. Die Konsistenz der Zusammensetzung kann beispielsweise diejenige sein einer Lösung, Dispersion, Lotion, verdickten Lotion, Gel, Schaum, einer halbfesten Masse, cremeartig oder wachsartig.
- 15 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Aufprägung einer zweiten Frisurenform auf eine einprogrammierte, abrufbare erste Frisurenform. Hierbei wird zunächst eine durch das oben genannte Verfahren programmierte Frisur (permanente Form) auf eine Temperatur zwischen  $T'_{trans}$  und  $T_{trans}$  erwärmt. Anschließend
- 20 wird das Haar in die gewünschte zweite (temporäre) Form gebracht und die zweite Form wird durch Abkühlen auf eine Temperatur unterhalb  $T_{trans}$  fixiert.
- Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur
- 25 Wiederherstellung einer zuvor durch das oben genannte Verfahren einprogrammierten ersten Frisur (permanente Form). Hierfür wird eine Frisur in einer temporären Form oder eine durch Kaltverformung deformierte Frisur auf eine Temperatur oberhalb  $T_{trans}$  erwärmt wird. Die permanente Form bildet sich dabei spontan und selbsttätig zurück. Unter Kaltverformung einer Frisur ist eine
- 30 Frisurenänderung bei Umgebungstemperatur, ohne Zuführung von zusätzlicher Wärme durch einen Haartrockner oder ähnliche Geräte zu verstehen. Die Verformung kann dabei mechanisch verursacht sein, z.B. durch bloßes Aushängen der Locken unter

Schwerkrafteinwirkung, durch Kämmen oder Bürsten der Haare, durch Wind oder Feuchtigkeit, durch mechanische Einflüsse während des Schlafens oder Liegens etc..

- 5 Die Erfindung betrifft außerdem ein Verfahren zur Umprogrammierung einer zuvor nach dem oben genannten Verfahren programmierten permanenten Frisurenform in eine andere, neue permanente Form. Hierzu wird die ursprüngliche Frisur auf eine Temperatur oberhalb  $T'_{trans}$  erwärmt und das Haar in eine neue Form gebracht.
- 10 Anschließend wird die neue Form durch Abkühlen auf eine Temperatur unterhalb  $T'_{trans}$  fixiert.

Physikalisch vernetzbare Formgedächtnispolymere im Sinne der Erfindung sind Polymere, bei denen das Fixieren der aufgeprägten

15 permanenten Form durch Vernetzung aufgrund von physikalischen Wechselwirkungen erfolgt. Eine Vernetzung durch physikalische Wechselwirkungen kann dadurch erfolgen, dass sich bestimmte Segmente der Polymerketten zu kristallinen Bereichen zusammenlagern. Bei den physikalischen Wechselwirkungen kann es

20 sich um charge transfer Komplexe, um Wasserstoffbrückenbindungen, um dipolare oder hydrophobe Wechselwirkungen, um van der Waals-Wechselwirkungen oder um ionische Wechselwirkungen von Polyelektrolytsegmenten handeln. Die Wechselwirkungen können zwischen verschiedenen Segmenten innerhalb eines Polymerstranges

25 (intramolekular) und/oder zwischen verschiedenen Polymersträngen (intermolekular) erfolgen. Die Ausbildung der Wechselwirkungen kann beispielsweise durch Abkühlen (insbesondere im Falle von Kristallisationen) und/oder durch Trocknen, d.h. durch Entfernen von Lösungsmitteln ausgelöst werden.

30

Erfindungsgemäß geeignete physikalisch vernetzbare Formgedächtnispolymere weisen mindestens zwei Übergangstemperaturen  $T_{trans}$  und  $T'_{trans}$  auf. Bei beiden Übergangstemperaturen kann es sich z.B. um Schmelztemperaturen  $T_m$  oder um Glas-

übergangstemperaturen  $T_g$  handeln. Oberhalb von  $T_{trans}$  weist das Polymer ein niedrigeres Elastizitätsmodul auf als unterhalb von  $T_{trans}$ . Das Verhältnis der Elastizitätsmodule unter- und oberhalb von  $T_{trans}$  ist vorzugsweise mindestens 10, besonders bevorzugt mindestens 20. Die untere Übergangstemperatur  $T_{trans}$  ist vorzugsweise größer als Raumtemperatur ( $20^\circ\text{C}$ ), insbesondere mindestens  $30^\circ\text{C}$ , besonders bevorzugt mindestens  $35^\circ\text{C}$  oder mindestens  $40^\circ\text{C}$  und ist diejenige Temperatur, bei deren Überschreiten die spontane Rückbildung der permanenten Form aus der deformierten oder aus der temporären Form erfolgt.  $T_{trans}$  liegt vorzugsweise soweit oberhalb von gewöhnlich zu erwartenden Umgebungstemperaturen, dass bei Umgebungstemperatur keine signifikante, unbeabsichtigte, thermisch induzierte Verformung der temporären Frisurenform auftritt. Geeignete Bereiche für  $T_{trans}$  sind z.B. von  $25$  bis  $100^\circ\text{C}$ , von  $30$  bis  $75^\circ\text{C}$ , von  $35$  bis  $70^\circ\text{C}$  oder von  $40$  bis  $60^\circ\text{C}$ . Die obere Übergangstemperatur  $T'_{trans}$  liegt über  $T_{trans}$  und ist diejenige Temperatur, oberhalb der die Aufprägung der permanenten Form oder die Umprägung einer permanenten Form in eine neue permanente Form erfolgt und durch deren Unterschreiten die permanente Form fixiert wird.  $T'_{trans}$  liegt vorzugsweise soweit oberhalb von  $T_{trans}$ , dass bei Erwärmung der Frisur auf eine Temperatur oberhalb  $T_{trans}$  zur Wiederherstellung der permanenten Frisurenform oder zur Neuerstellung einer temporären Frisurenform unter Beibehaltung der permanenten Frisurenform keine signifikante, unbeabsichtigte, thermisch induzierte Verformung der permanenten Frisurenform auftritt. Vorzugsweise liegt  $T'_{trans}$  mindestens  $10^\circ\text{C}$ , besonders bevorzugt mindestens  $20^\circ\text{C}$  oder mindestens  $30^\circ\text{C}$  oberhalb  $T_{trans}$ . Die Differenz zwischen  $T'_{trans}$  und  $T_{trans}$  kann beispielsweise von  $10$  bis  $80^\circ\text{C}$ , von  $20$  bis  $70^\circ\text{C}$  oder von  $30$  bis  $60^\circ\text{C}$  betragen. Geeignete Bereiche für  $T'_{trans}$  sind z.B. von  $40$  bis  $150^\circ\text{C}$ , von  $50$  bis  $100^\circ\text{C}$  oder von  $70$  bis  $95^\circ\text{C}$ .

Geeignete physikalisch vernetzte Formgedächtnispolymere sind Polymere, welche aus mindestens einem harten Segment und mindestens



einem weichen Segment bestehen. Das harte Segment weist physikalische Vernetzungen auf und hat eine Übergangstemperatur  $T'_{trans}$ , die oberhalb Raumtemperatur, vorzugsweise mehr als 10°C oberhalb 20°C liegt. Das weiche Segment hat eine

5 Übergangstemperatur  $T_{trans}$ , welche unterhalb von  $T'_{trans}$ , vorzugsweise um mindestens 10°C unterhalb von  $T'_{trans}$  liegt. Die Polymersegmente sind vorzugsweise Oligomere, insbesondere lineare Kettenmoleküle mit einem Molekulargewicht von beispielsweise 400 bis 30000, vorzugsweise 1000 bis 20000 oder 1500 bis 15000. Es kann

10 sich um lineare Di-, Tri-, Tetra- oder Multiblockcopolymere, um verzweigte, dendritische oder gepfropfte Copolymere handeln. Vorzugsweise handelt es sich nicht um lineare Polyetherurethane, die Bis(2-hydroxy-ethyl)-hydrochinon enthalten. Das Molekulargewicht der Polymere kann beispielsweise von 30000 bis

15 1000000, vorzugsweise von 50000 bis 700000 oder von 70000 bis 400000 betragen. Geeignete physikalisch vernetzte Formgedächtnispolymere sind in der WO 99/42147 beschrieben und werden dort als thermoplastische Polymere bezeichnet. Die in der WO 99/42147 beschriebenen thermoplastischen Polymere sowie die dort

20 beschriebenen Herstellungsmethoden sind erfindungsgemäß geeignet und Bestandteil dieser Anmeldung. Sie weisen einen Kristallinitätsgrad von vorzugsweise 3 bis 80%, besonders bevorzugt von 3 bis 60% auf. Das Verhältnis der Elastizitätsmodule unter- und oberhalb von  $T_{trans}$  ist vorzugsweise mindestens 10, besonders

25 bevorzugt mindestens 20. Bei den Polymersegmenten kann es sich um von natürlichen Polymeren wie z.B. Proteinen oder Polysacchariden abgeleitete Segmente handeln. Es kann sich auch um synthetische Polymerblöcke handeln. Geeignete natürliche oder synthetische Polymersegmente sind die gleichen wie die oben für die vernetzbaren

30 Makromere genannten.

Geeignete Formgedächtnispolymere sind insbesondere Multiblock-Copolymere, welche mindestens eine erste Art von Blöcken und mindestens eine davon verschiedene zweite Art von Blöcken

aufweisen, wobei die Blöcke bewirken, dass das Multiblock-Copolymer zwei verschiedene Übergangstemperaturen aufweist. Geeignete Multiblock-Copolymere sind insbesondere solche, die hergestellt sind aus mindestens zwei verschiedenen Macrodiolen und  
5 mindestens einem Diisocyanat. Macrodirole sind Oligomere oder Polymere mit mindestens zwei freien Hydroxygruppen. Oligomere bestehen in der Regel aus mindestens zwei, vorzugsweise mindestens drei, insbesondere 4 bis 20, 5 bis 15 oder 6 bis 10 Monomeren. Die Macrodirole können die allgemeine Formel HO-A-OH aufweisen, wobei A  
10 eine divalente, oligomere oder polymere Gruppe bedeutet, vorzugsweise Polyester oder Oligoester. Das Diisocyanat kann die allgemeine Formel OCN-B-NCO aufweisen, wobei B für eine divalente organische Gruppe steht, vorzugsweise für eine Alkylen- oder Arylengruppe, die mit weiteren Substituenten substituiert sein  
15 kann. Die Alkylengruppe kann linear, verzweigt oder cyclisch sein und hat vorzugsweise 1 bis 30 C-Atome, besonders bevorzugt 2 bis 20 oder 5 bis 15 C-Atome.

Besonders bevorzugte Formgedächtnispolymere sind die in der WO  
20 99/42147 beschriebenen Copolyesterurethane, insbesondere den Reaktionsprodukten aus (a) zwei verschiedenen Macrodiolen, ausgewählt aus  $\alpha,\omega$ -Dihydroxy-polyestern,  $\alpha,\omega$ -Dihydroxy-oligoestern,  $\alpha,\omega$ -Dihydroxy-polylactonen und  $\alpha,\omega$ -Dihydroxy-oligolactonen und (b) mindestens einem Diisocyanat, bevorzugt  
25 Trimethylhexan-1,6-diisocyanat. Besonders bevorzugt sind Makrodirole aus Poly(para-dioxanon) (PDX), Poly(pentadecalacton) (PDL), Poly( $\epsilon$ -caprolacton) (PCL), Poly(L-lactid-co-glycolid) (PLGA). Die Molmassen der Makrodirole liegen bevorzugt im Bereich von 400 bis 30000, vorzugsweise 1000 bis 20000 oder 1500 bis  
30 15000. Die Molmassen der resultierenden Multiblock-Copolymere betragen bevorzugt  $M_w$  = von 30000 bis 1000000, besonders bevorzugt von 50000 bis 700000 oder von 70000 bis 400000 g/mol, bestimmbar durch GPC. Die Polydispersitäten liegen vorzugsweise im Bereich von 1,7 - 2,0.

Kationaktive Wirkstoffe

Kationaktive Stoffe zeichnen sich dadurch aus, dass sie entweder  
 5 mindestens eine permanent kationische Gruppe im Molekül tragen,  
 beispielsweise eine Iminiumgruppe oder eine Ammoniumgruppe,  
 insbesondere eine quartäre Ammoniumgruppe oder dass sie mindestens  
 eine Gruppe tragen, die kationisierbar ist, beispielsweise eine  
 primäre, sekundäre oder tertiäre Amingruppe, welche durch  
 10 Protonierung kationisierbar ist, wobei quaternäre Ammoniumgruppen  
 bevorzugt sind. Der kationaktive Wirkstoff ist eine Substanz, die  
 auf Grund der kationischen oder kationisierbaren Gruppe eine  
 Substantivität zu menschlichem Haar aufweist. Geeignete  
 kationaktive Stoffe sind z.B. Tenside mit kationischen oder  
 15 kationisierbaren Gruppen, insbesondere kationische Tenside,  
 betainische oder amphotere Tenside; Polymere mit kationischen oder  
 kationisierbaren Gruppen, insbesondere kationische, betainische  
 oder amphotere Polymere; Silikonverbindungen mit kationischen oder  
 kationisierbaren Gruppen, insbesondere diquaternäre oder  
 20 polyquaternäre Siloxane oder Amodimethicone; kationisch  
 derivatisierte Proteine; kationisch derivatisierte  
 Proteinhydrolysate oder Betain.

Geeignete kationaktive Tenside sind Tenside, welche sowohl eine  
 25 quaternäre Ammoniumgruppe als auch eine hydrophobe Gruppe  
 enthalten. Dabei kann es sich um kationische oder um amphotere,  
 betainische Tenside handeln. Geeignete kationische Tenside  
 enthalten Aminogruppen oder quaternisierte hydrophile  
 Ammoniumgruppen, welche in Lösung eine positive Ladung tragen und  
 30 durch die allgemeine Formel (III) dargestellt werden können,

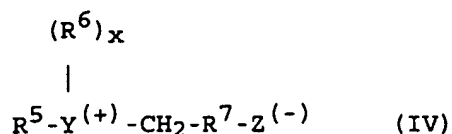


wobei R1 bis R4 unabhängig voneinander aliphatische Gruppen,  
 aromatische Gruppen, Alkoxygruppen, Polyoxyalkylengruppen,

- Alkylamidogruppen, Hydroxyalkylgruppen, Arylgruppen oder Alkarylgruppen mit 1 bis 22 C-Atomen bedeuten, wobei mindestens ein Rest mindestens 8 C-Atome aufweist und  $X^-$  ein Anion darstellt, beispielsweise ein Halogen, Acetat, Phosphat, Nitrat oder
- 5 Alkylsulfat, vorzugsweise ein Chlorid. Die aliphatischen Gruppen können zusätzlich zu den Kohlenstoffatomen und den Wasserstoffatomen auch Querverbindungen oder andere Gruppen wie beispielsweise weitere Aminogruppen enthalten.
- 10 Beispiele für geeignete kationische Tenside sind die Chloride oder Bromide von Alkyldimethylbenzylammoniumsalzen, Alkyltrimethylammoniumsalze, z.B. Cetyltrimethylammoniumchlorid oder -bromid, Tetradecyltrimethylammoniumchlorid oder -bromid, Alkyldimethylhydroxyethylammoniumchloride oder -bromide, die
- 15 Dialkyldimethylammoniumchloride oder -bromide, Alkylpyridiniumsalze, z.B. Lauryl- oder Cetylpyridiniumchlorid, Alkylamidoethyltrimethylammoniumethersulfate sowie Verbindungen mit kationischem Charakter wie Aminoxide, z.B. Alkylmethyloxide oder Alkylaminoethyltrimethylammoniumethersulfate. Besonders bevorzugt ist
- 20 Cetyltrimethylammoniumchlorid.

Geeignete amphotere Tenside sind Derivate aliphatischer quaternärer Ammonium-, Phosphonium- und Sulfoniumverbindungen der Formel (IV)

25



- wobei  $R^5$  eine geradkettige oder verzweigt-kettige Alkyl-, Alkenyl- oder Hydroxyalkylgruppe mit 8 bis 18 C-Atomen und 0 bis etwa 10 Ethylenoxideinheiten und 0 bis 1 Glycerineinheit darstellt; Y eine N-, P- oder S-haltige Gruppe ist;  $R^6$  eine Alkyl- oder Monohydroxyalkylgruppe mit 1 bis 3 C-Atomen ist; X gleich 1 ist, falls Y ein Schwefelatom ist und X gleich 2 ist, wenn Y ein
- 30

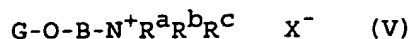
Stickstoffatom oder ein Phosphoratom ist; R7 eine Alkylen- oder Hydroxyalkylengruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ist und Z<sup>(-)</sup> eine Carboxylat-, Sulfat-, Phosphonat- oder Phosphatgruppe darstellt.

- 5   Andere amphotere Tenside wie Betaine sind ebenso geeignet für das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel. Beispiele für Betaine umfassen C8- bis C18-Alkylbetaine wie Cocodimethylcarboxymethylbetain, Lauryldimethylcarboxymethylbetain, Lauryldimethylalphacarboxyethylbetain, Cetyldimethylcarboxymethylbetain, Oleyldimethylgammacarboxypropylbetain und Lauryl-  
10   bis(2-hydroxypropyl)alphacarboxyethylbetain; C8- bis C18-Sulfobetaine wie Cocodimethylsulfopropylbetain, Stearyl-dimethylsulfopropylbetain, Lauryldimethylsulfoethylbetain, Laurylbis-(2-hydroxyethyl)sulfopropylbetain; die Carboxylderivate  
15   des Imidazols, die C8- bis C18-Alkyldimethylammoniumacetate, die C8- bis C18-Alkyldimethylcarbonylmethylammoniumsalze sowie die C8-bis C18-Fettsäurealkylamidobetaine wie z.B. das Kokosfettsäureamidopropylbetain und das N-Kokosfettsäureamidoethyl-N-[2-(carboxymethoxy)ethyl]-glycerin  
20   (CTFA-Name: Cocoamphocarboxyglycinate) und Cocamidopropyl Hydroxysultaine.

- Bei den geeigneten kationaktiven Polymeren handelt es sich vorzugsweise um haarfestigende oder um haarkonditionierende  
25   Polymere. Geeignete Polymere enthalten vorzugsweise quaternäre Amingruppen. Die kationischen Polymere können Homo- oder Copolymere sein, wobei die quaternären Stickstoffgruppen entweder in der Polymerkette oder vorzugsweise als Substituent an einem oder mehreren der Monomeren enthalten sind. Die Ammoniumgruppen  
30   enthaltenden Monomere können mit nicht kationischen Monomeren copolymerisiert sein. Geeignete kationische Monomere sind ungesättigte, radikalisch polymerisierbare Verbindungen, welche mindestens eine kationische Gruppe tragen, insbesondere ammoniumsubstituierte Vinylmonomere wie z.B.

- Trialkylmethacryloxyalkylammonium, Trialkylacryloxyalkylammonium, Dialkyldiallylammonium und quaternäre Vinylammoniummonomere mit cyclischen, kationische Stickstoffe enthaltenden Gruppen wie Pyridinium, Imidazolium oder quaternäre Pyrrolidone, z.B.
- 5 Alkylvinylimidazolium, Alkylvinylpyridinium, oder Alkylvinylpyrrolidon Salze. Die Alkylgruppen dieser Monomere sind vorzugsweise niedere Alkylgruppen wie z.B. C1- bis C7-Alkylgruppen, besonders bevorzugt C1- bis C3-Alkylgruppen.
- 10 Die Ammoniumgruppen enthaltenden Monomere können mit nicht kationischen Monomeren copolymerisiert sein. Geeignete Comonomere sind beispielsweise Acrylamid, Methacrylamid, Alkyl- und Dialkylacrylamid, Alkyl- und Dialkylmethacrylamid, Alkylacrylat, Alkylmethacrylat, Vinylcaprolacton, Vinylcaprolactam,
- 15 Vinylpyrrolidon, Vinylester, z.B. Vinylacetat, Vinylalkohol, Propylenglykol oder Ethylenglykol, wobei die Alkylgruppen dieser Monomere vorzugsweise C1- bis C7-Alkylgruppen, besonders bevorzugt C1- bis C3-Alkylgruppen sind.
- 20 Geeignete Polymere mit quaternären Amingruppen sind beispielsweise die im CTFA Cosmetic Ingredient Dictionary unter den Bezeichnungen Polyquaternium beschriebenen Polymere, z.B. Polyquaternium-1, Polyquaternium-2, Polyquaternium-4, Polyquaternium-5, Polyquaternium-6, Polyquaternium-7, Polyquaternium-8,
- 25 Polyquaternium-9, Polyquaternium-10, quaternisiertes Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat Copolymer (Polyquaternium-11), Polyquaternium-12, Polyquaternium-13, Polyquaternium-14, Polyquaternium-15, Methyl-
- 30 vinylimidazoliumchlorid/Vinylpyrrolidon Copolymer (Polyquaternium-16), Polyquaternium-17, Polyquaternium-18, Polyquaternium-19, Polyquaternium-20, Polyquaternium-22, Polyquaternium-24, Polyquaternium-27, Polyquaternium-28, Polyquaternium-29, Polyquaternium-30, Polyquaternium-31, Polyquaternium-32, Polyquaternium-33, Polyquaternium-34, Polyquaternium-35,

- Polyquaternium-36, Polyquaternium-37, Polyquaternium-39, Polyquaternium-42, Polyquaternium-43, Polyquaternium-44, Polyquaternium-45, Polyquaternium-46, Polyquaternium-47, Polyquaternium-48, Polyquaternium-49, Polyquaternium-50, 5 Polyquaternium-51, Polyquaternium-52, Polyquaternium-53, Polyquaternium-54, Polyquaternium-55, Polyquaternium-56. Geeignet sind auch quaternäre Silikonpolymere bzw. -oligomere wie z.B. Silikonpolymere mit quaternären Endgruppen (Quaternium-80). Von den kationischen Polymeren, die in dem erfindungsgemäßen Mittel 10 enthalten sein können, ist z.B.
- Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylatmethosulfat Copolymer, das unter den Handelsbezeichnungen Gafquat® 755 N und Gafquat® 734 vertrieben wird und von denen Gafquat® 755 N besonders bevorzugt ist, geeignet. Weitere kationische Polymere 15 sind beispielsweise das unter dem Handelsnamen LUVIQUAT® HM 550 vertriebene Copolymer aus Polyvinylpyrrolidon und Imidazoliminmethochlorid, das unter dem Handelsnamen Merquat® Plus 3300 vertriebene Terpolymer aus Dimethyldiallylammoniumchlorid, Natriumacrylat und Acrylamid, das unter dem Handelsnamen Gaffix® 20 VC 713 vertriebene Terpolymer aus Vinylpyrrolidon, Dimethylaminoethylmethacrylat und Vinylcaprolactam und das unter dem Handelsnamen Gafquat® HS 100 vertriebene Vinylpyrrolidon/Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid Copolymer. Geeignet sind auch kationische Polyurethane, z.B. gebildet aus mindestens 25 einem organischen Diisocyanat und mindestens einer organischen, mit mindestens einer quaternären Ammoniumgruppe substituierten Dihydroxyverbindung; zusätzlich können auch nichtionische organische Dihydroxyverbindungen copolymerisiert sein.
- 30 Geeignete kationische Polymere, die von natürlichen Polymeren abgeleitet sind, sind kationische Derivate von Polysacchariden, beispielsweise kationische Derivate von Cellulose, Stärke oder Guar. Geeignet sind weiterhin Chitosan und Chitosanderivate. Kationische Polysaccharide haben die allgemeine Formel (V)



G ist ein Anhydroglucoseresest, beispielsweise Stärke- oder Celluloseanhydroglucose;

B ist eine divalente Verbindungsgruppe, beispielsweise Alkylen, Oxyalkylen, Polyoxyalkylen oder Hydroxyalkylen;

$\text{R}^a$ ,  $\text{R}^b$  und  $\text{R}^c$  sind unabhängig voneinander Alkyl, Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Alkoxyalkyl oder Alkoxyaryl mit jeweils bis zu 18 C-Atomen, wobei die Gesamtzahl der C-Atome in  $\text{R}^a$ ,  $\text{R}^b$  und  $\text{R}^c$  vorzugsweise maximal 20 ist;

10 X ist ein übliches Gegenanion, hat die gleiche Bedeutung wie bei Formel (III) und ist vorzugsweise Chlorid. Eine kationische Cellulose wird unter der Bezeichnung Polymer JR vertrieben und hat die INCI-Bezeichnung Polyquaternium-10. Eine weitere kationische Cellulose trägt die INCI-Bezeichnung Polyquaternium-24 und wird  
15 unter dem Handelsnamen Polymer LM-200 vertrieben. Ein geeignetes kationisches Guarderivat wird unter der Handelsbezeichnung Jaguar R vertrieben und hat die INCI-Bezeichnung Guar Hydroxypropyltrimonium Chloride.

20 Besonders bevorzugte kationaktive Stoffe sind Chitosan, Chitosansalze und Chitosan-Derivate. Bei den erfindungsgemäß einzusetzenden Chitosanen handelt es sich um vollständig oder partiell deacetylierte Chitine. Zur Herstellung von Chitosan geht man vorzugsweise von dem in den Schalenresten von Krustentieren  
25 enthaltenem Chitin aus, welches als billiger und natürlicher Rohstoff in großen Mengen zur Verfügung steht. Das Molekulargewicht des Chitosans kann über ein breites Spektrum verteilt sein, beispielsweise von 20.000 bis ca. 5 Millionen g/mol. Geeignet ist z.B. niedermolekulares Chitosan mit einem  
30 Molekulargewicht von 30.000 bis 70.000 g/mol. Vorzugsweise liegt das Molekulargewicht jedoch über 100.000 g/mol, besonders bevorzugt von 200.000 bis 700.000 g/mol. Der Deacetylierungsgrad beträgt vorzugsweise 10 bis 99%, besonders bevorzugt 60 bis 99%.



Ein geeignetes Chitosan wird z.B. unter dem Handelsnamen Flonac<sup>®</sup> vertrieben. Es hat ein Molekulargewicht von 300.000 bis 700.000 g/mol und ist zu 70 bis 80% entacetyliert. Ein bevorzugtes Chitosansalz ist Chitosoniumpyrrolidoncarboxylat, welches  
5 beispielsweise unter der Bezeichnung Kytamer<sup>®</sup> PC vertrieben wird. Das enthaltene Chitosan hat ein Molekulargewicht von ca. 200.000 bis 300.000 g/mol und ist zu 70 bis 85% entacetyliert. Als Chitosanderivate kommen quaternierte, alkylierte oder hydroxyalkylierte Derivate, z.B. Hydroxyethyl- oder  
10 Hydroxybutylchitosan in Betracht.

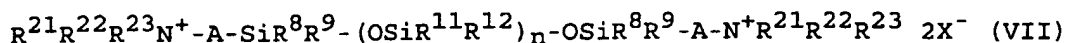
Die Chitosane oder Chitosanderivate liegen vorzugsweise in neutralisierter oder partiell neutralisierter Form vor. Der Neutralisationsgrad für das Chitosan oder das Chitosanderivat  
15 liegt vorzugsweise bei mindestens 50%, besonders bevorzugt zwischen 70 und 100%, bezogen auf die Anzahl der freien Basengruppen. Als Neutralisationsmittel können prinzipiell alle kosmetisch verträglichen anorganischen oder organischen Säuren verwendet werden wie beispielsweise Ameisensäure, Weinsäure,  
20 Äpfelsäure, Milchsäure, Zitronensäure, Pyrrolidoncarbonsäure, Salzsäure u.a., von denen die Pyrrolidoncarbonsäure besonders bevorzugt ist. Bevorzugt sind solche Polymere, die eine ausreichende Wasser- oder Alkohollöslichkeit besitzen, um in dem erfindungsgemäßen Mittel in  
25 vollständig gelöster Form vorzuliegen. Die kationische Ladungsdichte beträgt vorzugsweise 1 bis 7 meq/g.

Geeignete kationaktive Silikonverbindungen weisen vorzugsweise entweder mindestens eine Aminogruppe oder mindestens eine  
30 Ammoniumgruppe auf. Geeignete Silikonpolymere mit Aminogruppen sind unter der INCI-Bezeichnung Amodimethicone bekannt. Hierbei handelt es sich um Polydimethylsiloxane mit Aminoalkylgruppen. Die Aminoalkylgruppen können seiten- oder endständig sein. Geeignete Aminosilikone sind solche der allgemeinen Formel (VI)



- $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{14}$  und  $R^{15}$  sind unabhängig voneinander gleich oder verschieden und bedeuten C1- bis C10-Alkyl, Phenyl, Hydroxy, Wasserstoff, C1- bis C10-Alkoxy oder Acetoxy, vorzugsweise C1-C4-Alkyl, besonders bevorzugt Methyl;
- $R^{10}$  und  $R^{16}$  sind unabhängig voneinander gleich oder verschieden und bedeuten  $-(CH_2)_a-NH_2$  mit  $a$  gleich 1 bis 6, C1- bis C10-Alkyl, Phenyl, Hydroxy, Wasserstoff, C1- bis C10-Alkoxy oder Acetoxy, vorzugsweise C1-C4-Alkyl, besonders bevorzugt Methyl;
- $R^{11}$ ,  $R^{12}$  und  $R^{13}$  sind unabhängig voneinander gleich oder verschieden und bedeuten Wasserstoff, C1- bis C20-Kohlenwasserstoff, welcher O- und N-Atome enthalten kann, vorzugsweise C1- bis C10-Alkyl oder Phenyl, besonders bevorzugt C1- bis C4-Alkyl, insbesondere Methyl;
- Q bedeutet  $-A-NR^{17}R^{18}$ , oder  $-A-N^+R^{17}R^{18}R^{19}$  wobei A für eine divalente C1- bis C20-Alkylenverbindungsgruppe steht, welche auch O- und N-Atome sowie OH-Gruppen enthalten kann, und  $R^{17}$ ,  $R^{18}$  und  $R^{19}$  unabhängig voneinander gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, C1- bis C22-Kohlenwasserstoff, vorzugsweise C1- bis C-4-Alkyl oder Phenyl bedeuten. Bevorzugte Reste für Q sind -  
 $(CH_2)_3-NH_2$ ,  $-(CH_2)_3NHCH_2CH_2NH_2$ ,  
 $-(CH_2)_3OCH_2CHOHCH_2NH_2$  und  $-(CH_2)_3N(CH_2CH_2OH)_2$ ,  $-(CH_2)_3-NH_3^+$  und  
 $-(CH_2)_3OCH_2CHOHCH_2N^+(CH_3)_2R^{20}$ , wobei  $R^{20}$  ein C1- bis C22-Alkylrest ist, der auch OH-Gruppen aufweisen kann.
- X bedeutet eine Zahl zwischen 1 und 10.000, vorzugsweise zwischen 1 und 1.000;
- Y bedeutet eine Zahl zwischen 1 und 500, vorzugsweise zwischen 1 und 50.
- Das Molekulargewicht der Aminosilikone liegt vorzugsweise zwischen 500 und 100.000. Der Aminanteil (meq/g) liegt vorzugsweise im Bereich von 0,05 bis 2,3, besonders bevorzugt von 0,1 bis 0,5.

Geeignete Silikonpolymere mit zwei enständigen quaternären Ammoniumgruppen sind unter der INCI-Bezeichnung Quaternium-80 bekannt. Hierbei handelt es sich um Dimethylsiloxane mit zwei enständigen Aminoalkylgruppen. Geeignete quaternäre Aminosilikone  
 5 sind solche der allgemeinen Formel (VII)



A hat die gleiche Bedeutung wie oben bei Formel (VI) angegeben und  
 10 ist vorzugsweise  $-(CH_2)_3OCH_2CHOHCH_2N^+(CH_3)_2R^{20}$ , wobei  $R^{20}$  ein C1- bis C22-Alkylrest ist, der auch OH-Gruppen aufweisen kann;  
 $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{11}$  und  $R^{12}$  haben die gleiche Bedeutung wie oben bei Formel (VI) angegeben und sind vorzugsweise Methyl;  
 $R^{21}$ ,  $R^{22}$ , und  $R^{23}$  bedeuten unabhängig voneinander C1-bis C22-  
 15 Alkylreste, welche Hydroxygruppen enthalten können und wobei vorzugsweise mindestens einer der Reste mindestens 10 C-Atome aufweist und die übrigen Reste 1 bis 4 C-Atome aufweisen;  
 n ist eine Zahl von 0 bis 200, vorzugsweise von 10 bis 100.  
 Derartige diquaternäre Polydimethyl-siloxane werden z.B. unter den  
 20 Handelsnamen Abil<sup>®</sup> Quat 3270, 3272 und 3274 vertrieben.

Weitere geeignete kationaktive, haarpflegende Verbindungen sind kationisch modifizierte Proteinderivate oder kationisch modifizierte Proteinhydrolysate und sind z.B. bekannt unter den  
 25 INCI-Bezeichnungen Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Wheat Protein, Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Casein, Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Collagen, Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Keratin, Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Silk, Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Soy  
 30 Protein oder Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Wheat, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Casein, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Collagen, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Keratin, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Rice Bran Protein, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Silk, Hydroxypropyltrimonium

Hydrolyzed Soy Protein, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Vegetable Protein.

- Geeignete kationisch derivatisierte Proteinhydrolysate sind
- 5 Substanzmischungen, die beispielsweise durch Umsetzung von alkalisch, sauer oder enzymatisch hydrolysierten Proteinen mit Glycidyltrialkylammoniumsalzen oder 3-Halo-2-hydroxypropyltrialkylammoniumsalzen erhalten werden können. Proteine, die als Ausgangsstoffe für die Proteinhydrolysate dienen, können
- 10 sowohl pflanzlicher als auch tierischer Herkunft sein. Übliche Ausgangsstoffe sind z.B. Keratin, Collagen, Elastin, Sojaprotein, Reisprotein, Milchprotein, Weizenprotein, Seidenprotein oder Mandelprotein. Durch die Hydrolyse entstehen Stoffmischungen mit Molmassen im Bereich von ca. 100 bis ca. 50.000. Übliche mittlere
- 15 Molmassen liegen im Bereich von etwa 500 bis etwa 1000. Vorteilhafterweise enthalten die kationisch derivatisierten Proteinhydrolysate eine oder zwei lange C8- bis C22-Alkylketten und entsprechend zwei oder eine kurze C1- bis C4-Alkylketten. Verbindungen, die eine lange Alkylkette enthalten, sind bevorzugt.
- 20 Erfindungsgemäße Zusammensetzungen für die Haarbehandlung enthalten den ersten, einen Formgedächtniseffekt von Haaren allein oder in Kombination mit einem weiteren Stoff bewirkenden Wirkstoff in einer Menge von vorzugsweise 0,01 bis 25 Gew.%, besonders
- 25 bevorzugt von 0,1 bis 15 Gew.% in einem geeigneten Medium. Bevorzugte Einsatzmengen für die kationaktiven Wirkstoffe sind von 0,01 bis 10 Gew.%, besonders bevorzugt von 0,05 bis 5 Gew.%. Die Zusammensetzung kann u.a. als Lösung, Dispersion, Emulsion, Suspension oder Latex vorliegen. Das flüssige, gelförmige,
- 30 halbfeste oder feste Medium ist dabei im wesentlichen kosmetisch akzeptabel und physiologisch unbedenklich.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung liegt im allgemeinen als Lösung oder Dispersion in einem geeigneten Lösungsmittel vor.

- Besonders bevorzugt sind wäßrige, alkoholische oder wäßrig-alkoholische Lösungsmittel. Geeignete Lösungsmittel sind z.B. aliphatische lineare oder verzweigte C1- bis C4-Alkohole oder ein Gemisch von Wasser mit einem dieser Alkohole. Es können jedoch
- 5 auch andere organische Lösungsmittel eingesetzt werden, wobei insbesondere unverzweigte oder verzweigte Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Isopentan, cyclische Kohlenwasserstoffe wie Cyclopentan und Cyclohexan, organische lineare oder cyclische Ether, z.B. Tetrahydrofuran (THF) oder flüssige organische Ester,
- 10 z.B. Ethylacetat zu nennen sind. Weiterhin sind auch Lösungsmittel auf Silikonbasis geeignet, insbesondere Silikonöle auf Basis linearer oder cyclischer Polydimethylsiloxane (Dimethicone oder Cyclomethicone). wobei flüchtige Silikone bevorzugt sind mit Siedepunkten kleiner als 200°C. Weitere Lösungsmittel sind Aceton,
- 15 Tetrahydrofuran, Chloroform etc. Die Lösungsmittel liegen bevorzugt in einer Menge von 0,5 bis 99 Gew.%, besonders bevorzugt in einer Menge von 10 bis 97 Gew.%, von 20 bis 95 Gew.% oder von 40 bis 90 Gew.% vor.
- 20 Erfindungsgemäße Zusammensetzungen können zusätzlich 0,01 bis 25 Gew.% mindestens eines haarpflegenden, haarfestigenden und/oder haarfärbenden Wirkstoffes enthalten. Haarfestigende Wirkstoffe sind insbesondere die bekannten, herkömmlichen filmbildenden und haarfestigenden Polymeren. Das filmbildende und haarfestigende
- 25 Polymer kann synthetischen oder natürlichen Ursprungs sein und nichtionischen, kationischen, anionischen oder amphoteren Charakter haben. Ein derartiger Polymerzusatz, der in Mengen von 0,01 bis 25 Gew.%, vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.%, besonders bevorzugt von 0,5 bis 15 Gew.% enthalten sein kann, kann auch aus
- 30 einem Gemisch von mehreren Polymerern bestehen und durch den Zusatz von weiteren Polymeren mit verdickender Wirkung in seinen haarfestigenden Eigenschaften modifiziert werden. Unter filmbildenden, haarfestigenden Polymeren werden erfindungsgemäß solche Polymere verstanden, die bei Anwendung in 0,01 bis 5%-iger

wäßriger, alkoholischer oder wäßrig-alkoholischer Lösung in der Lage sind, auf dem Haar einen Polymerfilm abzuscheiden und auf diese Weise das Haar zu festigen.

- 5 Als geeignete synthetische, nichtionische, filmbildende, haarfestigende Polymere können in dem erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel Homopolymere des Vinylpyrrolidons, Homopolymere des N-Vinylformamids, Copolymerisate aus Vinylpyrrolidon und Vinylacetat, Terpolymere aus Vinylpyrrolidon, Vinylacetat und
- 10 Vinylpropionat, Polyacrylamide, Polyvinylalkohole, oder Polyethylenglykole mit einem Molekulargewicht von 800 bis 20.000 g/mol eingesetzt werden. Unter den geeigneten synthetischen, filmbildenden anionischen Polymeren sind zu nennen Crotonsäure/Vinylacetat Copolymere und Terpolymere aus Acrylsäure,
- 15 Ethylacrylat und N-t-Butylacrylamid. Natürliche filmbildende Polymere oder daraus durch chemische Umwandlung hergestellte Polymere können in dem erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel ebenfalls eingesetzt werden, z.B. chinesisches Balsamharz, Cellulosederivate wie Hydroxypropylcellulose mit einem
- 20 Molekulargewicht von 30.000 bis 50.000 g/mol, oder Schellack in neutralisierter oder unneutralisierter Form. Auch amphotere Polymere können in dem erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel eingesetzt werden. Geeignet sind z. B. Copolymere aus Octylacrylamid, t-Butylaminoethylmethacrylat sowie zwei oder mehr
- 25 Monomeren aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure und deren einfachen Estern.

- Die Konsistenz des erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittels kann durch den Zusatz von Verdickern erhöht werden. Hierfür sind
- 30 beispielsweise Homopolymere der Acrylsäure mit einem Molekulargewicht von 2.000.000 bis 6.000.000 g/mol geeignet. Auch Copolymere aus Acrylsäure und Acrylamid (Natriumsalz) mit einem Molekulargewicht von 2.000.000 bis 6.000.000 g/mol, Sclerotium Gum

und Copolymere der Acrylsäure und der Methacrylsäure sind geeignet.

Ein erfindungsgemäßes kosmetisches Mittel kann in verschiedenen Applikationsformen Anwendung finden, wie beispielsweise in Form einer Lotion, einer Sprühlotion, einer Creme, eines Gels, eines Gelschaums, eines Aerosolsprays, eines Non-Aerosolsprays, eines Aerosolschaums, eines Non-Aerosolschaums, einer O/W- oder W/O-Emulsion, einer Mikroemulsion oder eines Haarwachses.

10

Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form eines Aerosolsprays vorliegt, so enthält es zusätzlich 15 bis 85 Gew.%, bevorzugt 25 bis 75 Gew.% eines Treibmittels und wird in einem Druckbehälter mit Sprühkopf abgefüllt. Als Treibmittel sind niedere Alkane, wie z.B. n-Butan, Isobutan und Propan, oder auch deren Gemische sowie Dimethylether oder Fluorkohlenwasserstoffe wie F 152a (1,1-Difluorethan) oder F 134 (Tetrafluorethan) sowie ferner bei den in Betracht kommenden Drücken gasförmig vorliegende Treibmittel, wie N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> sowie Gemische der vorstehend genannten Treibmittel geeignet.

20

Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form eines versprühbaren Non-Aerosol Haarsprays vorliegt, so wird es mit Hilfe einer geeigneten mechanisch betriebenen Sprühvorrichtung versprüht. Unter mechanischen Sprühvorrichtungen sind solche Vorrichtungen zu verstehen, welche das Versprühen einer Zusammensetzung ohne Verwendung eines Treibmittels ermöglichen. Als geeignete mechanische Sprühvorrichtung kann beispielsweise eine Sprühpumpe oder ein mit einem Sprühventil versehener elastischer Behälter, in dem das erfindungsgemäße kosmetische Mittel unter Druck abgefüllt wird, wobei sich der elastische Behälter ausdehnt und aus dem das Mittel infolge der Kontraktion des elastischen Behälters bei Öffnen des Sprühventils kontinuierlich abgegeben wird, verwendet werden.

25

30

Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form eines Haarschaumes (Mousse) vorliegt, so enthält es mindestens eine übliche, hierfür bekannte schaumgebende Substanz. Das Mittel wird  
5 mit oder ohne Hilfe von Treibgasen oder chemischen Treibmitteln verschäumt und als Schaum in das Haar eingearbeitet und ohne Ausspülen im Haar belassen. Ein erfindungsgemäßes Produkt weist als zusätzliche Komponente eine Vorrichtung zum Verschäumen der Zusammensetzung auf. Unter Vorrichtungen zum Verschäumen sind  
10 solche Vorrichtungen zu verstehen, welche das Verschäumen einer Flüssigkeit mit oder ohne Verwendung eines Treibmittels ermöglichen. Als geeignete mechanische Schäumvorrichtung kann beispielsweise ein handelsüblicher Pumpschäumer oder ein Aerosolschaumkopf verwendet werden.

15 Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form eines Haargels vorliegt, so enthält es zusätzlich mindestens eine gelbildende Substanz in einer Menge von vorzugsweise 0,05 bis 10, besonders bevorzugt von 0,1 bis 2 Gew.%. Die Viskosität des Gels  
20 beträgt vorzugsweise von 100 bis 50.000 mm<sup>2</sup>/s, besonders bevorzugt von 1.000 bis 15.000 mm<sup>2</sup>/s bei 25°C, gemessen als dynamische Viskositätsmessung mit einem Bohlin Rheometer CS, Messkörper C25 bei einer Schergeschwindigkeit von 50 s<sup>-1</sup>.

25 Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form eines Haarwachses vorliegt, so enthält es zusätzlich wasserunlösliche Fett- oder Wachsstoffe oder Stoffe, die der Zusammensetzung eine wachsähnliche Konsistenz verleihen, in einer Menge von vorzugsweise 0,5 bis 30 Gew.%. Geeignete wasserunlösliche Stoffe  
30 sind beispielsweise Emulgatoren mit einem HLB-Wert unterhalb von 7, Silikonöle, Silikonwachse, Wachse (z.B. Wachsalkohole, Wachssäuren, Wachsester, sowie insbesondere natürliche Wachse wie Bienenwachs, Carnaubawachs, etc.), Fettalkohole, Fettsäuren, Fettsäureester oder hochmolekulare Polyethylenglykole mit einem



Molekulargewicht von 800 bis 20.000, vorzugsweise von 2.000 bis 10.000 g/mol.

Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form einer Haarlotion vorliegt, so liegt es als im wesentlichen nicht-viskose oder gering viskose, fließfähige Lösung, Dispersion oder Emulsion mit einem Gehalt an mindestens 10 Gew.%, vorzugsweise 20 bis 95 Gew.% eines kosmetisch verträglichen Alkohols vor. Als Alkohole können insbesondere die für kosmetische Zwecke üblicherweise verwendeten niederen C1- bis C4-Alkohole wie z.B. Ethanol und Isopropanol verwendet werden.

Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form einer Haarcreme vorliegt, so liegt es vorzugsweise als Emulsion vor und enthält entweder zusätzlich viskositätsgebende Inhaltsstoffe in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.% oder die erforderliche Viskosität und cremige Konsistenz wird durch Micellbildung mit Hilfe von geeigneten Emulgatoren, Fettsäuren, Fettalkoholen, Wachsen etc. in üblicher Weise aufgebaut.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist das erfindungsgemäße Mittel in der Lage, gleichzeitig sowohl die Aufprägung einer abrufbaren Frisur als auch eine Haarfärbung zu ermöglichen. Das Mittel ist dann als färbendes Haarbehandlungsmittel wie z.B. als Farbfestiger, Färbecreme, Färbeschaum etc. formuliert. Es enthält dann mindestens einen färbenden Stoff. Hierbei kann es sich um organische Farbstoffe, insbesondere um sogenannte direktziehende Farbstoffe oder auch um anorganische Pigmente handeln. Die Gesamtmenge an Farbstoffen beträgt in dem erfindungsgemäßen Mittel etwa 0,01 bis 7 Gew.%, vorzugsweise etwa 0,2 bis 4 Gew.%. Für das erfindungsgemäße Mittel geeignete direktziehende Farbstoffe sind beispielsweise Triphenylmethanfarbstoffe, aromatische Nitrofarbstoffe, Azofarbstoffe, Chinonfarbstoffe, kationische oder anionische Farbstoffe.

- Geeignete haarfärbende Pigmente sind im Anwendungsmedium praktisch unlösliche Farbmittel und können anorganisch oder organisch sein. Auch anorganisch-organische Mischpigmente sind möglich. Bei den
- 5 Pigmenten handelt es sich vorzugsweise nicht um Nanopigmente. Die bevorzugte Teilchengröße beträgt 1 bis 200  $\mu\text{m}$ , insbesondere 3 bis 150  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt 10 bis 100  $\mu\text{m}$ . Bevorzugt sind anorganische Pigmente.
- 10 Das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel enthält vorzugsweise zusätzlich mindestens einen haarpflegenden Stoff in einer Menge von 0,01 bis 10, besonders bevorzugt von 0,05 bis 5 Gew.%. Bevorzugte haarpflegende Stoffe sind ölförmige Stoffe wie z.B. Mineralöle, Silikonöle, ölförmige Fettsäureester, pflanzliche Öle
- 15 etc.
- Geeignete Silikonverbindungen sind z.B. Polydimethylsiloxan (INCI: Dimethicon),  $\alpha$ -Hydro- $\omega$ -hydroxypolyoxydimethylsilylen (INCI: Dimethiconol), cyclisches Dimethylpolysiloxan (INCI: Cyclomethicon), Trimethyl(octadecyloxy)silan (INCI: Stearoxy-
- 20 trimethylsilan), Dimethylsiloxan/Glykol Copolymer (INCI: Dimethicon Copolyol), Dimethylsiloxan/Aminoalkylsiloxan Copolymer mit Hydroxyendgruppen (INCI: Amodimethicon), Monomethylpolysiloxan mit Laurylseitenketten und Polyoxyethylen- und/oder Polyoxypropylenendketten, (INCI: Laurylmethicon Copolyol),
- 25 Dimethylsiloxan/Glykol Copolymeracetat (INCI: Dimethiconcopolyol Acetat), Dimethylsiloxan/Aminoalkylsiloxan Copolymer mit Trimethylsilylendgruppen (INCI: Trimethylsilylamodimethicon).
- Bevorzugte Silikonpolymere sind Dimethicone, Cyclomethicone und Dimethiconole. Auch Mischungen von Silikonpolymeren sind geeignet
- 30 wie z.B. eine Mischung aus Dimethicon und Dimethiconol. Die vorstehend in Klammern angegebenen Bezeichnungen entsprechen der INCI Nomenklatur (International Cosmetic Ingredients), wie sie zur Kennzeichnung kosmetischer Wirk- und Hilfsstoffe bestimmt sind.

Üblicherweise können dem erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel weitere bekannte kosmetische Zusatzstoffe beigelegt werden, z.B. nichtfestigende, nichtionische Polymere wie Polyethylenglykole, nichtfestigende, anionische und natürliche Polymere sowie deren  
5 Mischungen in einer Menge von vorzugsweise 0,01 bis 50 Gew.%. Auch Parfümöle in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.%, Trübungsmittel wie Ethylenglykoldistearat in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.%, Netzmittel oder Emulgatoren, insbesondere anionische oder nichtionische Tenside wie Fettalkoholsulfate, ethoxylierte  
10 Fettalkohole, Fettsäurealkanolamide wie die Ester der hydrierten Rizinusölfettsäuren in einer Menge von 0,1 bis 30 Gew.%, außerdem Feuchthaltemittel, Anfärbestoffe, Lichtschutzmittel, Antioxidantien und Konservierungsstoffe in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.%.

15  
Figur 1 zeigt schematisch das Verfahren zur Herstellung einer abrufbaren permanenten Frisurenform. Eine Haarsträhne wird auf einen Wickelkörper gewickelt und mit einer erfindungsgemäßen, ein vernetzbares Macromer enthaltenden Lösung besprüht. Durch  
20 Bestrahlung mit einer geeigneten Energiequelle, z.B. einer UV-Lampe wird die gewünschte permanente Form fixiert. Zum Schluß wird der Wickelkörper entfernt.

Figur 2 zeigt die Deformation einer permanenten Frisurenform und  
25 Wiederherstellung der permanenten Form aus der temporären Form. Die Haarlocke in der permanenten Form hat die Länge  $l_0$ . Die Locke in der deformierten Form hat die Länge  $l_1$ . Die Locke in der wiederhergestellten Form hat die Länge  $l_2$ . Der Wiederherstellungsgrad (Recovery) berechnet sich nach: Recovery =  
30  $(l_1 - l_2) / (l_1 - l_0)$ .

Als Maß zur Beurteilung der Formgedächtniseigenschaften einer Zusammensetzung kann der Memory-Faktor dienen, in welchem sowohl die Umformbarkeit einer permanenten Frisurenform in eine temporäre  
35 Form (Formfaktor) als auch die Rückstellung der permanenten Form

- aus der temporären Form (Rückstellfaktor, Wiederherstellungsgrad) berücksichtigt werden. Wird von einer glatten Strähne ausgegangen, auf die eine Lockenform als permanente Form aufgeprägt wird und auf die anschließend eine zweite, glatte Form als temporäre Form aufgeprägt wird, so kann der Formfaktor bestimmt werden nach folgenden Kriterien:

Grad der Glättung	Formfaktor
Durchgehend stark wellig	0
Schwach wellig von Ansatz bis Spitze	1
Haaransatz glatt, Spitze als Locke	2
Haaransatz glatt, Krümmung in der Spitze	3
Durchgehend glatt von Ansatz bis Spitze	4

Der Rückstellfaktor kann bestimmt werden nach folgenden Kriterien:

Grad der Rückstellung der permanenten Form	Rückstellfaktor
0%	0
30%	1
40%	2
50%	3
60%	4
75%	5
100%	6

- 10 Der Memory-Faktor M ergibt sich aus dem jeweiligen Formfaktor f, dem maximalen Formfaktor F=4, dem jeweiligen Rückstellfaktor r und dem maximalen Rückstellfaktor R=6 gemäß

$$M = (f/F) * (r/R) * 100$$

- Der Memoryfaktor soll idealerweise nicht unter 25 liegen,  
15 bevorzugt zwischen 25 und 33,3, besonders bevorzugt zwischen 37 und 100.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern.

## Beispiele

## Beispiele 1-6

Es wurden Zusammensetzungen gemäß Tabelle 1 hergestellt

5 (Mengenangaben in g).

Tabelle 1

	1	2	3	4	5	6
PEG-8k-DMA <sup>1)</sup>	1,5	2,7	2,7	2,7	2,7	-
PEG-8k <sup>1a)</sup>	-	-	-	-	-	1,5
Polyquaternium-56	0,1	-	-	-	-	0,1
Celquat® L200 <sup>2)</sup>	-	0,3	-	-	-	-
Gafquat® 755N <sup>3)</sup>	-	-	0,3	-	-	-
Kationisches Terpolymer <sup>4)</sup>	-	-	-	0,3	-	-
Aquaflex® SF 40 <sup>5)</sup>					0,3	
Ethanol/Wasser 1:1	Ad 100	Ad 100	Ad 100	Ad 100	Ad 100	Ad 100
Memory Faktor	50	38	30	40	33	33

<sup>1)</sup> Polyethylenglykol mit Molekulargewicht 8000, endständig mit  
Methacrylsäure verestert

1a) Polyethylenglykol mit Molekulargewicht 8000

10 <sup>2)</sup> kationische Cellulose, Polyquaternium-4

<sup>3)</sup> Polyquaternium-11

<sup>4)</sup> kationisches Copolymer aus Hydroxethylmethacrylat/quater-  
nisiertem Dimethylaminoethylmethacrylat/Dodecylmethacrylat,  
erhältlich durch radikalische Copolymerisation der Comonomere mit  
15 AIBN im Verhältnis 6/77/17.

<sup>5)</sup> Vinylcaprolactam/Vinylpyrrolidon/Dimethylaminopropylmethacrylat  
Copolymer

Die Übergangstemperaturen  $T_{\text{trans}}$  der Formgedächtnissysteme lagen  
20 bei 55-57 °C. Der Memoryfaktor M wurde nach der oben beschriebenen  
Methode bestimmt.

Zur Herstellung der permanenten Form wird eine mit Wasser befeuchtete Strähne einer Länge von 20 cm auf einen Haarwickler aufgedreht und die Polymerlösung auftragen (20-30 mg Polymer/g Haar). Die behandelte Strähne wird 30 Minuten bei 70 °C unter UV-Licht (Beispiele 1 bis 5) bzw. ohne UV-Licht (Beispiel 6) fixiert. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur (etwa 25°C) wird der Haarwickler entfernt. Die gelockte Strähne (aufgeprägte permanente Form) hatte eine Länge von etwa 4,5 cm. Zur Herstellung der temporären Form (z.B. glatt) wird die gewellte Strähne auf ca. 55°C erwärmt, auf ihre ursprüngliche, volle Länge gestreckt (20 cm) und auf Raumtemperatur abgekühlt. Zur Wiederherstellung der permanenten Form wird die glatte Strähne auf ca. 55°C erwärmt. Die Strähne zog sich bei dieser Temperatur spontan zusammen zur permanenten Form (gelockt). Zur erneuten Herstellung der permanenten Form (z.B. glatt) wird die gewellte Strähne noch einmal auf 55 °C erwärmt, auf ihre volle Länge (20 cm) gestreckt und auf Raumtemperatur abgekühlt.

#### Beispiele 7 bis 16 mit vernetzbaren Macromeren

In den nachfolgenden Haarbehandlungsmitteln werden die folgenden, zu Formgedächtnispolymeren vernetzbaren Makromere eingesetzt. Die Herstellung der Makromere erfolgt analog wie in der WO 99/42147 beschrieben.

- M1 PEG(4k)-DMA, Polyethylenglykol mit Molekulargewicht von ca. 4000, zweifach mit Methacrylsäure verestert
- M2 PEG(8k)-DMA, Polyethylenglykol mit Molekulargewicht von ca. 8000, zweifach mit Methacrylsäure verestert
- M3 PEG(10k)-DMA, Polyethylenglykol mit Molekulargewicht von ca. 10000, zweifach mit Methacrylsäure verestert
- M4 PLGA(7k)-DMA, Poly(L-lactid-co-glycolid)-dimethacrylat mit Molekulargewicht von ca. 7000
- M5 PCL(10k)-DMA, Poly(ε-caprolacton)-dimethacrylat mit Molekulargewicht von ca. 10000

Die Anwendung der folgenden Haarbehandlungsmittel erfolgte wie bei Beispiel 1 beschrieben mit ähnlichen Ergebnissen.

**Beispiel 7: Haarfestigungsmittel**

2 g	Macromer M1
1,50 g	Vinylpyrrolidon/Vinylacetat Copolymer
0,20 g	1,2-Propylenglykol
0,15 g	Parfüm
0,5 g	Cetyltrimethylammoniumchlorid
45 g	Wasser
Ad 100 g	Ethanol

**Beispiel 8: Pump-Sprühlotion**

2 g	Macromer M2
0,2 g	Polyquaternium-16
0,4 g	Chitosan
2,5 g	PVP/VA Copolymer
0,12 g	Ameisensäure
0,15 g	Cetrimoniumphosphat
0,1 g	Laureth-4
0,1 g	2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon
0,1 g	Parfüm
50 g	Ethanol
Ad 100 g	Wasser

**5 Beispiel 9: Aerosol-Schaum**

2 g	Macromer M3
2,00 g	Polyquaternium-11 (Gafquat® 755)
0,45 g	Glyceryllaurat
0,15 g	Parfüm
0,16 g	Cetyltrimethylammoniumchlorid
5,00 g	Propan/Butan (5,0 bar)
15 g	Ethanol
Ad 100 g	Wasser

**Beispiel 10: Aerosol-Schaum**

2 g	Macromer M4
3,40 g	Vinylcaprolactam/Vinylpyrrolidon/Dimethyl- aminoethylmethacrylat Terpolymer
0,60 g	Ameisensäure
0,60 g	Hydriertes Rizinusöl, ethoxyliert mit 40 Mol Ethylenoxid
0,22 g	Decylpolyglucosid
0,09 g	Cetyltrimethylammoniumchlorid
0,20 g	Parfüm
6,00 g	Propan/Butan (5,0 bar)
Ad 100 g	Wasser

**Beispiel 11: Aerosol-Spray**

A	B	C	
2 g			Macromer M1
	2 g		Macromer M2
		2 g	Macromer M5
1,50 g	1,50 g	1,50 g	Octylacrylamid/Acrylsäure/Butyl- aminoethylmethacrylat/Methacrylat/Hyd roxypropylmethacrylat Copolymer (Amphomer®)
0,15 g	0,15 g	0,15 g	Parfüm
10,67 g	10,67 g	10,67 g	Butan (1,5 bar)
33,33 g	33,33 g	33,33 g	Propan/Butan
Ad 100 g	Ad 100 g	Ad 100 g	Ethanol



**Beispiel 12: Pumpspray**

A	B	
2 g		Macromer M3
	2 g	Macromer M4
1 g	1 g	Octylacrylamid/Acrylsäure/Butyl- aminoethylmethacrylat/Methacrylat/Hyd roxypropylmethacrylat Copolymer (Amphomer®)
0,3 g	0,3 g	Parfüm
0,1 g	0,1 g	PEG-12 Dimethicone
10 g	10 g	Wasser
Ad 100 g	Ad 100 g	Ethanol

5

**Beispiel 13: Aerosol Farbschaum**

2 g	Macromer M5
1,00 g	Polyquaternium-11 (Luviquat® PQ 11)
0,11 g	3-(((2-Nitro-4-(trifluormethyl)phenyl)amino)-1,2- propandiol
0,20 g	1,2-Propylenglykol
0,17 g	Parfüm
0,10 g	Cetyltrimethylammoniumchlorid
6,00 g	Propan/Butan (5,0 bar)
18,66 g	Ethanol
Ad 100 g	Wasser

10

**Beispiel 14: Farb-Schaumfestiger**

2 g	Macromer M1
1,00 g	Polyquaternium-11 (Gafquat® 755)
20,10 g	Colorona Carmine Red
0,20 g	1,2-Propylenglykol
0,17 g	Parfüm
0,10 g	Cetyltrimethylammoniumchlorid
6,00 g	Propan/Butan (5,0 bar)
18,66 g	Ethanol
Ad 100 g	Wasser

**Beispiel 15: Pump-Schaumfestiger**

	A	B	C	D
Macromer M2	2 g			
Macromer M3		2 g		
Macromer M4			2 g	
Macromer M5				2 g
PVP (K80)	-	-	1,4 g	1,4 g
Vinylcaprolactam/PVP/ DMAPA Copolymer	1,4 g	0,9 g	-	-
Cocamidopropyl Hydroxysultaine	0,6 g	0,6 g	0,6 g	0,6 g
Cetrimoniumchlorid	0,25 g	0,25 g	0,25 g	0,25 g
Betain	0,1 g	0,1 g	0,1 g	0,1 g
Zitronensäure	0,1 g	0,1 g	0,1 g	0,1 g
Parfüm	0,15 g	0,15 g	0,15 g	0,15 g
Ethanol	2,5 g	2,5 g	2,5 g	2,5 g
Wasser	Ad 100 g	Ad 100 g	Ad 100 g	Ad 100 g

**Beispiel 16: Aerosol-Schaum**

A	B	C	
2 g			Macromer M1
	2 g		Macromer M2
		2 g	Macromer M3

0,6 g	0,6 g	0,6 g	Cyclomethicone
0,5 g	0,5 g	0,5 g	Propylenglykol
0,5 g	0,5 g	0,5 g	Quaternium-80; diquaternäres Dimethylsiloxan
0,2 g	0,2 g	0,2 g	Cetyltrimethylammoniumchlorid
0,2 g	0,2 g	0,2 g	Polyquaternium-11
0,1 g	0,1 g	0,1 g	PEG-12 Dimethicone
6 g	6 g	6 g	Propan/Butan
Ad 100 g	Ad 100 g	Ad 100 g	Wasser

- In den Beispielen 7-16 kann das jeweils eingesetzte Macromer ganz oder zum Teil gegen eines der anderen Macromere M1 bis M17 ausgetauscht werden oder es können ein oder mehrere der unten
- 5 aufgeführten Formgedächtnispolymere P1 bis P8 zugesetzt werden mit ähnlichen Ergebnissen.

10 **Beispiele 17-26: Haarbehandlung mit thermoplastischem Formgedächtnispolymer**

- Die in den folgenden kosmetischen Mitteln eingesetzten Formgedächtnispolymere werden hergestellt aus je zwei verschiedenen Makrodiolen und Trimethylhexan-1,6-diisocyanat analog Beispiel 1
- 15 der WO 99/42147.

Makrodiol	P1	P2	P3	P4
PDX 1500 [Gew. %]	48			
PLGA 2000 [Gew. %]	52			
PCL 4000 [Gew. %]		60		
PCL 10000 [Gew. %]			50	60
PDL 2000 [Gew. %]		40		
PDL 3000 [Gew. %]			50	40
M <sub>w</sub> Copolymer [g/mol]	79100	150000	130000	115000
T <sub>trans</sub> [°C]	34	48	55	55

T'trans [°C]	85	89	87	87
--------------	----	----	----	----

Makrodiol	P5	P6	P7	P8
PCL 10000 [Gew. %]	78	59	40	20
PDL 10000 [Gew. %]	22	41	60	80
M <sub>w</sub> Copolymer [g/mol]	208000	357000	282000	300100
T <sub>trans</sub> [°C]	55	54	55	54
T'trans [°C]	91	91	93	94

Die Abkürzungen der Makrodirole bedeuten:

PDX: Poly(para-dioxanon)

PLGA: Poly(L-lactid-co-glycolid)

5 PCL: Poly(ε-caprolacton)

PDL: Poly(pentadecalacton)

Die Zahlenangaben bei den Bezeichnungen der Makrodirole stehen jeweils für das ungefähre Molekulargewicht der Makrodirole (± 100).

- 10 Die folgenden Haarbehandlungsmittel werden wie folgt angewendet:  
 Auf das Haar wird eine je nach Haarlänge ausreichende Menge des Mittels aufgebracht. Das Haar wird in die gewünschte Form gebracht, z.B. auf Wickler gewickelt oder gestreckt und getrocknet. Anschließend wird auf ca. 95°C erwärmt. Nach Abkühlung
- 15 auf Raumtemperatur (etwa 25°C) werden die Wickler entfernt.  
 Zur Aufprägung einer zweiten Frisurenform (temporäre Form) wird die erste Frisurenform auf ca. 55°C erwärmt, in eine zweite Frisurenform gebracht und auf Raumtemperatur abgekühlt. Bei erneuter Erwärmung auf ca. 55°C bildet sich die erste Frisurenform
- 20 spontan zurück.

#### Beispiel 17: Haarfestigungsmittel

0,5 g	Polymer P1
1,50 g	Vinylpyrrolidon/Vinylacetat Copolymer
0,20 g	1,2-Propylenglykol
0,15 g	Parfüm

0,5 g	Cetyltrimethylammoniumchlorid
45 g	Wasser
Ad 100 g	Ethanol

**Beispiel 18: Pump-Sprühlotion**

1 g	Polymer P2
0,2 g	Polyquaternium-16
0,4 g	Chitosan
2,5 g	PVP/VA Copolymer
0,12 g	Ameisensäure
0,15 g	Cetrimoniumphosphat
0,1 g	Laureth-4
0,1 g	2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon
0,1 g	Parfüm
50 g	Ethanol
Ad 100 g	Wasser

**Beispiel 19: Aerosol-Schaum**

1,5 g	Polymer P3
2,00 g	Polyquaternium-11 (Gafquat® 755)
0,45 g	Glyceryllaurat
0,15 g	Parfüm
0,16 g	Cetyltrimethylammoniumchlorid
5,00 g	Propan/Butan (5,0 bar)
15 g	Ethanol
Ad 100 g	Wasser

5

**Beispiel 20: Aerosol-Schaum**

2 g	Polymer P4
3,40 g	Vinylcaprolactam/Vinylpyrrolidon/Dimethyl- aminoethylmethacrylat Terpolymer
0,60 g	Ameisensäure

0,60 g	Hydriertes Rizinusöl, ethoxyliert mit 40 Mol Ethylenoxid
0,22 g	Decylpolyglucosid
0,09 g	Cetyltrimethylammoniumchlorid
0,20 g	Parfüm
6,00 g	Propan/Butan (5,0 bar)
Ad 100 g	Wasser

**Beispiel 21: Aerosol-Spray**

0,5 g	Polymer P5
1,50 g	Octylacrylamid/Acrylsäure/Butylaminoethylmethacrylat/Methacrylat/Hydroxypropylmethacrylat Copolymer
0,15 g	Parfüm
10,67 g	Butan (1,5 bar)
33,33 g	Propan/Butan
Ad 100 g	Ethanol

**Beispiel 22: Pumpspray**

2 g	Polymer P6
1 g	Octylacrylamid/Acrylsäure/Butylaminoethylmethacrylat/Methacrylat/Hydroxypropylmethacrylat Copolymer
0,3 g	Parfüm
0,1 g	PEG-12 Dimethicone
10 g	Wasser
Ad 100 g	Ethanol

5

**Beispiel 23: Aerosol Farbschaum**

0,5 g	Polymer P7
1,00 g	Polyquaternium-11 (Luviquat® PQ 11)
0,11 g	3-(((2-Nitro-4-(trifluormethyl)phenyl)amino)-1,2-propandiol
0,20 g	1,2-Propylenglykol

0,17 g      Parfüm  
 0,10 g      Cetyltrimethylammoniumchlorid  
 6,00 g      Propan/Butan (5,0 bar)  
 18,66 g     Ethanol  
 Ad 100 g    Wasser

**Beispiel 24: Farb-Schaumfestiger**

1 g          Polymer P8  
 1,00 g      Polyquaternium-11 (Gafquat® 755)  
 20,10 g     Colorona Carmine Red  
 0,20 g      1,2-Propylenglykol  
 0,17 g      Parfüm  
 0,10 g      Cetyltrimethylammoniumchlorid  
 6,00 g      Propan/Butan (5,0 bar)  
 18,66 g     Ethanol  
 Ad 100 g    Wasser

**Beispiel 25: Pump-Schaumfestiger**

	A	B	C
Polymer P1	1,5 g		
Polymer P2		1,5 g	
Polymer P3			1,5 g
Polyvinylpyrrolidon (K80)	-	-	1,4 g
Vinylcaprolactam/PVP/ DMAPA Copolymer	1,4 g	0,9 g	-
Cocamidopropyl Hydroxysultaine	0,6 g	0,6 g	0,6 g
Cetrimoniumchlorid	0,25 g	0,25 g	0,25 g
Betain	0,1 g	0,1 g	0,1 g
Zitronensäure	0,1 g	0,1 g	0,1 g
Parfüm	0,15 g	0,15 g	0,15 g
Ethanol	2,5 g	2,5 g	2,5 g
Wasser	Ad 100 g	Ad 100 g	Ad 100 g

**Beispiel 26: Aerosol-Schaum**

2 g	Polymer P4
0,6 g	Cyclomethicone
0,5 g	Propylenglykol
0,5 g	Quaternium-80; diquaternäres Dimethylsiloxan
0,2 g	Cetyltrimethylammoniumchlorid
0,2 g	Polyquaternium-11
0,1 g	PEG-12 Dimethicone
6 g	Propan/Butan
Ad 100 g	Wasser

In den Beispielen 17 bis 26 kann das jeweils eingesetzte  
Formgedächtnispolymer ganz oder zum Teil gegen eines der anderen  
5 Polymere P1 bis P8 ausgetauscht werden mit ähnlichen Ergebnissen.



## Patentansprüche

1. Verfahren zur Haarbehandlung, wobei
  - eine Wirkstoffzusammensetzung auf das Haar aufgebracht wird,  
5 wobei die Wirkstoffzusammensetzung mindestens einen ersten Wirkstoff oder ersten Wirkstoffkomplex enthält, die ausgewählt sind bzw. gebildet werden aus Stoffen, welche alleine oder in Kombination mit weiteren Stoffen in der Lage sind, nach Aufbringung auf Haaren und nach Durchführung der  
10 im folgenden beschriebenen Behandlung den Haaren einen Formgedächtnis-Effekt zu verleihen, und wobei die Wirkstoffzusammensetzung mindestens einen zweiten Wirkstoff enthält, der ausgewählt ist aus kationaktiven Wirkstoffen;
  - vorher, gleichzeitig oder nach dem Aufbringen der  
15 Wirkstoffzusammensetzung das Haar in eine bestimmte Form (permanente Gedächtnisform) gebracht wird und
  - anschließend die Gedächtnisform durch Induzierung einer chemischen oder physikalischen Veränderung der aufgetragenen Wirkstoffe fixiert wird;  
20 wobei nach einer gewollten oder ungewollten Deformation der Gedächtnisform die ursprüngliche Gedächtnisform durch eine physikalische Stimulation im wesentlichen wiederherstellbar ist.
- 25 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in der Wirkstoffzusammensetzung mindestens zwei Wirkstoffe enthalten sind, die einzeln keine oder nur schwache Formgedächtniseigenschaften aufweisen und die bei gemeinsamer Anwendung gemäß dem Verfahren nach Anspruch 1 Haaren einen  
30 synergistisch gesteigerten Formgedächtniseffekt verleihen.
3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei

- der erste Wirkstoff ein vernetzbares Makromer ist, welches nach Vernetzung ein Formgedächtnispolymer bildet, wobei das Makromer
    - a) vernetzbare Bereiche enthält, die durch chemische Bindungen vernetzbar sind und
    - b) thermoplastische Bereiche enthält, die nicht chemisch vernetzbar sind,
  - die Gedächtnisform durch chemische Vernetzung des Makromers unter Ausbildung des Formgedächtnispolymers fixiert wird, und
- wobei das Formgedächtnispolymer mindestens eine Übergangstemperatur  $T_{trans}$  aufweist.

4. Verfahren zur Haarbehandlung, wobei
- eine durch ein Verfahren nach Anspruch 3 programmierte Frisur (permanente Form) auf eine Temperatur oberhalb  $T_{trans}$  erwärmt wird,
  - das Haar in eine zweite (temporäre) Form gebracht wird und
  - die zweite Form durch Abkühlen auf eine Temperatur unterhalb  $T_{trans}$  fixiert wird.

5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass das vernetzbare Makromer ausgewählt ist aus Verbindungen der allgemeinen Formel



wobei A1 und A2 für reaktive, chemisch vernetzbare Gruppen stehen und  $-(X)_n-$  für ein divalentes, thermoplastisches Polymer- oder Oligomersegment steht.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das vernetzbare Makromer ausgewählt ist aus mit mindestens zwei Acrylat- oder Methacrylatgruppen substituierten Polyestern, Oligoestern, Polyalkylenglykolen, Oligoalkylenglykolen, Polyalkylencarbonaten und Oligoalkylencarbonaten.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das vernetzbare Makromer ausgewählt ist aus Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-dimethacrylat, Poly(DL-lactid)-dimethacrylat, Poly(L-lactid-co-glycolid)-dimethacrylat, Poly(ethylenglykol)dimethacrylat, Poly(propylenglykol)dimethacrylat, PEG-block-PPG-block-PEG-dimethacrylat, Poly(ethylenadipat)-dimethacrylat, Hexamethylencarbonatdimethacrylat.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in der Zusammensetzung zusätzlich ein Makromer mit nur einer end- oder seitenständigen, chemisch reaktiven Gruppe enthalten ist.
9. Verfahren nach Anspruch 1, wobei
- der erste Wirkstoff ein Formgedächtnispolymer ist, welches
    - a) mindestens ein durch physikalische Wechselwirkung vernetzbares hartes Segment mit einer ersten Übergangstemperatur  $T'_{trans}$ , die oberhalb Raumtemperatur liegt, und
    - b) mindestens ein weiches Segment mit einer zweiten Übergangstemperatur  $T_{trans}$ , welche unterhalb von  $T'_{trans}$  liegt, aufweist und
  - die Gedächtnisform durch physikalische Vernetzung der Formgedächtnispolymere fixiert wird.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Formgebung der Haare unter Erwärmung auf eine Temperatur von mindestens  $T'_{trans}$  erfolgt und dass die anschließende Fixierung der Haarform durch Abkühlung auf eine Temperatur unterhalb  $T'_{trans}$  erfolgt.
11. Verfahren zur Haarbehandlung, wobei

- eine durch ein Verfahren nach Anspruch 9 oder 10 programmierte Frisur (permanente Form) auf eine Temperatur zwischen  $T'_{trans}$  und  $T_{trans}$  erwärmt wird,
  - das Haar in eine zweite (temporäre) Form gebracht wird und
  - 5 - die zweite Form durch Abkühlen auf eine Temperatur unterhalb  $T_{trans}$  fixiert wird.
12. Verfahren zur Umprogrammierung einer zuvor durch ein Verfahren nach Anspruch 9 programmierten Frisur (permanente Form) in eine
- 10 neue permanente Form, wobei
- die Frisur auf eine Temperatur oberhalb  $T'_{trans}$  erwärmt wird
  - in eine neue Form gebracht wird und
  - anschließend die neue Form durch Abkühlen auf eine Temperatur unterhalb  $T'_{trans}$  fixiert wird.
- 15
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Formgedächtnispolymer einen Kristallinitätsgrad von 3 bis 80% aufweist und dass das Verhältnis der Elastizitätsmodule unterhalb und oberhalb von
- 20  $T_{trans}$  mindestens 20 beträgt.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Formgedächtnispolymer ein Copolyester-urethan ist.
- 25
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Formgedächtnispolymer das Reaktionsprodukt aus (a) zwei verschiedenen Macrodiolen, ausgewählt aus  $\alpha,\omega$ -Dihydroxy-polyestern,  $\alpha,\omega$ -Dihydroxy-oligoestern,  $\alpha,\omega$ -Dihydroxy-
- 30 polyactonen und  $\alpha,\omega$ -Dihydroxy-oligolactonen und (b) mindestens einem Diisocyanat ist.
16. Verfahren zur Wiederherstellung einer zuvor durch ein Verfahren nach Anspruch 1, 3, 9 oder 12 programmierten Frisur

(permanente Form), wobei eine Frisur in einer temporären Form gemäß Anspruch 4 oder Anspruch 11 oder eine durch Kaltverformung deformierte Frisur auf eine Temperatur oberhalb  $T_{trans}$  erwärmt wird.

5

17. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der kationaktive, zweite Wirkstoff ausgewählt ist aus Tensiden mit kationischen oder kationisierbaren Gruppen, Polymeren mit kationischen oder kationisierbaren Gruppen, Silikonverbindungen mit kationischen oder kationisierbaren Gruppen, kationisch derivatisierten Proteinen, kationisch derivatisierten Proteinhydrolysaten und Betain.
18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass das kationische Tensid ausgewählt ist aus Verbindungen der allgemeinen Formel
- $$N^{(+)}R^1R^2R^3R^4 \quad X^{(-)}$$
- wobei  $R^1$  bis  $R^4$  unabhängig voneinander aliphatische Gruppen, aromatische Gruppen, Alkoxygruppen, Polyoxyalkylengruppen, Alkylamidogruppen, Hydroxyalkylgruppen, Arylgruppen oder Alkarylgruppen mit 1 bis 22 C-Atomen bedeuten, wobei die Alkylgruppen linear, verzweigt oder cyclisch sein können und wobei mindestens eine der Gruppen mindestens 8 C-Atome aufweist und  $X^-$  ein Anion darstellt.

25

19. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass das kationische Polymer ausgewählt ist aus Methylvinylimidazoliumchlorid/Vinylpyrrolidon Copolymeren, quaternisierten Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat Copolymeren, Dimethyldiallylammoniumchlorid/Natriumacrylat/Acrylamid Copolymeren, Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat/Vinylcaprolactam Copolymeren, Vinylpyrrolidon/Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid

30

Copolymer, kationisch derivatisierten Polysacchariden, Chitosan, Chitosansalzen, Chitosanderivaten.

20. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch  
5 gekennzeichnet, dass die Wirkstoffzusammensetzung den ersten Wirkstoff in einer Menge von 0,01 bis 25 Gew.% und den zweiten Wirkstoff in einer Menge von 0,01 bis 25 Gew.% enthält.
- 10 21. Haarkosmetische Zusammensetzung, enthaltend in einer geeigneten kosmetischen Grundlage einen Wirkstoffkomplex, wobei der Wirkstoffkomplex mindestens einen ersten Wirkstoff enthält, der ausgewählt ist aus Stoffen, welche alleine oder in  
15 Kombination mit weiteren Stoffen in der Lage sind, nach Aufbringung auf Haaren und nach Durchführung eines Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 20 den Haaren einen Formgedächtnis-Effekt zu verleihen, und wobei der Wirkstoffkomplex mindestens einen zweiten Wirkstoff enthält, der ausgewählt ist aus kationaktiven Wirkstoffen.
- 20 22. Zusammensetzung nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass der erste Wirkstoff entweder ein zu einem Formgedächtnispolymer vernetzbares Makromer ist, wobei das vernetzte Formgedächtnispolymer mindestens eine  
25 Übergangstemperatur  $T_{\text{trans}}$  aufweist und wobei das Makromer  
a) vernetzbare Bereiche enthält, die durch chemische Bindungen vernetzbar sind und  
b) thermoplastische Bereiche enthält, die nicht chemisch vernetzbar sind;  
30 und/oder dass der erste Wirkstoff ein Formgedächtnispolymer ist, welches  
a) mindestens ein durch physikalische Wechselwirkung vernetzbares hartes Segment mit einer ersten

Übergangstemperatur  $T'_{trans}$ , die oberhalb Raumtemperatur liegt, und

- b) mindestens ein weiches Segment mit einer zweiten Übergangstemperatur  $T_{trans}$ , welche unterhalb von  $T'_{trans}$  liegt, aufweist;

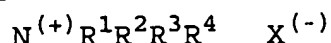
5

und der zweite Wirkstoff ausgewählt ist aus Tensiden mit kationischen oder kationisierbaren Gruppen, Polymeren mit kationischen oder kationisierbaren Gruppen, Silikonverbindungen mit kationischen oder kationisierbaren Gruppen, kationisch derivatisierten Proteinen, kationisch derivatisierten Proteinhydrolysaten und Betain.

10

23. Zusammensetzung nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass das kationische Tensid ausgewählt ist aus Verbindungen der allgemeinen Formel

15



wobei  $R^1$  bis  $R^4$  unabhängig voneinander aliphatische Gruppen, aromatische Gruppen, Alkoxygruppen, Polyoxyalkylengruppen, Alkylamidogruppen, Hydroxyalkylgruppen, Arylgruppen oder Alkarylgruppen mit 1 bis 22 C-Atomen bedeuten, wobei die Alkylgruppen linear, verzweigt oder cyclisch sein können und wobei mindestens eine der Gruppen mindestens 8 C-Atome aufweist und  $X^-$  ein Anion darstellt.

20

24. Zusammensetzung nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer mit kationischen oder kationisierbaren Gruppen ausgewählt ist aus Methylvinylimidazoliumchlorid/Vinylpyrrolidon Copolymeren, quaternisierten Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat Copolymeren, kationisch derivatisierten Polysacchariden, Chitosan, Chitosansalzen, Chitosanderivaten.

30

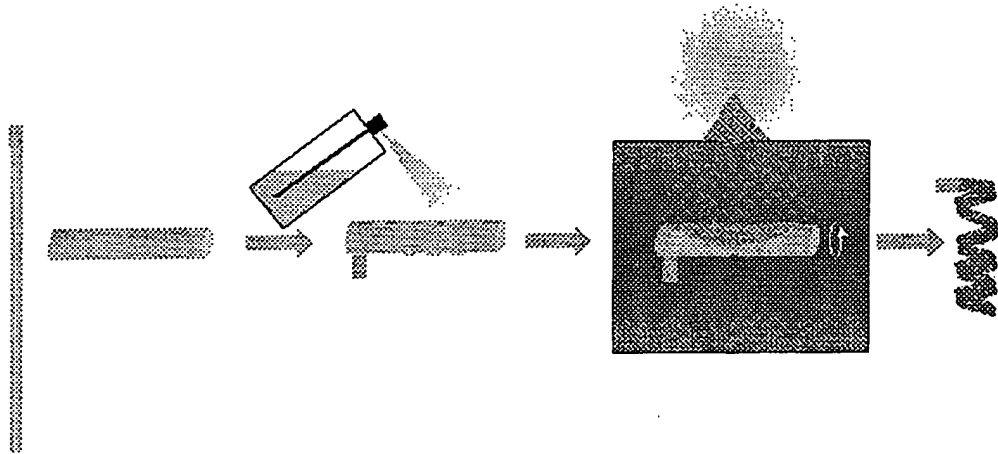
25. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 21 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass das Formgedächtnispolymer zu 0,01 bis 25

Gew.% und der kationaktive Wirkstoff in einer Menge von 0,01 bis 25 Gew.% enthalten ist.

- 5 26. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 21 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens zwei Wirkstoffe enthalten sind, die einzeln keine oder nur schwache Formgedächtniseigenschaften aufweisen und bei gemeinsamer Anwendung gemäß dem Verfahren nach Anspruch 1 Haaren einen synergistisch gesteigerten Formgedächtnis-Effekt verleihen.
- 10 27. Kosmetisches Mittel enthaltend eine Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 21 bis 26, dadurch gekennzeichnet, dass es in Form einer Lotion, einer Sprühlotion, einer Creme, eines Gels, eines Gelschaums, eines Aerosolsprays, eines Non-
- 15 Aerosolsprays, eines Aerosolschaums, eines Non-Aerosolschaums, einer O/W- oder W/O-Emulsion, einer Mikroemulsion oder eines Haarwachses vorliegt.
- 20 28. Mittel nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich 0,01 bis 25 Gew.% mindestens eines Wirkstoffes enthalten sind, ausgewählt aus haarpflegenden Stoffen, haarfestigenden Stoffen und haarfärbenden Stoffen.

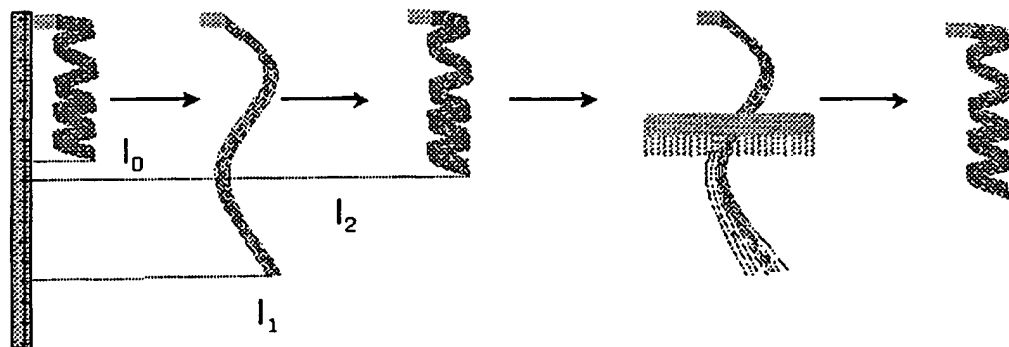


Figur 1:



5

Figur 2:



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/JP 03/03733

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 A61K7/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 213 (C-0942), 20 May 1992 (1992-05-20) & JP 04 041416 A (NOEVIR CO LTD; OTHERS: 01), 12 February 1992 (1992-02-12) cited in the application abstract ---	1, 2, 4, 5, 12, 16, 21, 26-28
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199214 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A12, AN 1992-109202 XP002251534 & JP 04 050234 A (ASAHI CHEM IND CO LTD), 19 February 1992 (1992-02-19) abstract --- -/--	21, 27, 28



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 August 2003

Date of mailing of the international search report

01/09/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Boeker, R

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP 03/03733

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 422 693 A (THORATEC LAB CORP) 17 April 1991 (1991-04-17) page 3, line 8 -page 4, line 6; claims ----	1-28
A	US 6 156 842 A (S. HOENIG ET AL.) 5 December 2000 (2000-12-05) column 8, line 9 - line 23 ----	1-28
A	WO 99 42528 A (MNEMOSCIENCE GMBH ; LANGER ROBERT S (US)) 26 August 1999 (1999-08-26) claims ----	1-28
A	WO 99 42147 A (MASSACHUSETTS INST TECHNOLOGY) 26 August 1999 (1999-08-26) claims ----	1-28
A	A. LENDLEIN ET AL.: "AB-polymer networks based on oligo(epsilon-caprolactone) segments showing shape-memory properties" PROC. NATL. ACAD. SCI. USA, vol. 98, no. 3, January 2001 (2001-01), pages 842-847, XP002251532 the whole document ----	1-28
T	A. LENDLEIN ET AL.: "Formgedächtnispolymere" ANGEWANDTE CHEMIE, vol. 114, no. 12, 17 June 2002 (2002-06-17), pages 2138-2162, XP002251533 Weinheim the whole document -----	1-28

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Search on patent family members

International Publication No

PCT/JP 03/03733

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 04041416	A	12-02-1992	NONE	
JP 4050234	A	19-02-1992	JP 2008258 C JP 7047642 B	11-01-1996 24-05-1995
EP 0422693	A	17-04-1991	EP 0422693 A2 AT 124072 T AU 5302086 A DE 3650342 D1 EP 0211851 A1 JP 62501778 T US 5506300 A WO 8603980 A1 US 5814705 A	17-04-1991 15-07-1995 29-07-1986 27-07-1995 04-03-1987 16-07-1987 09-04-1996 17-07-1986 29-09-1998
US 6156842	A	05-12-2000	AU 3077999 A BR 9908806 A CA 2322571 A1 CN 1299395 T EP 1062273 A1 JP 2002506105 T NO 20004499 A TW 479063 B WO 9946327 A1 ZA 9901938 A	27-09-1999 18-12-2001 16-09-1999 13-06-2001 27-12-2000 26-02-2002 08-11-2000 11-03-2002 16-09-1999 10-09-2000
WO 9942528	A	26-08-1999	AU 758800 B2 AU 3308499 A BR 9908339 A CA 2316945 A1 EP 1062278 A2 HU 0102138 A2 JP 2002504585 T PL 342996 A1 TR 200002451 T2 WO 9942528 A2 US 2003055198 A1 US 6388043 B1	27-03-2003 06-09-1999 02-10-2001 26-08-1999 27-12-2000 28-09-2001 12-02-2002 16-07-2001 21-03-2001 26-08-1999 20-03-2003 14-05-2002
WO 9942147	A	26-08-1999	AU 751861 B2 AU 2784599 A BR 9907968 A CA 2316190 A1 EP 1056487 A1 HU 0100466 A2 JP 2002503524 T PL 342899 A1 TR 200002450 T2 WO 9942147 A1 US 6160084 A	29-08-2002 06-09-1999 17-10-2000 26-08-1999 06-12-2000 28-06-2001 05-02-2002 16-07-2001 22-01-2001 26-08-1999 12-12-2000

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationale Patentzeichen

PCT/EP 03/03733

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 A61K7/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 213 (C-0942), 20. Mai 1992 (1992-05-20) & JP 04 041416 A (NOEVIR CO LTD; OTHERS: 01), 12. Februar 1992 (1992-02-12) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung ---	1, 2, 4, 5, 12, 16, 21, 26-28
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199214 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A12, AN 1992-109202 XP002251534 & JP 04 050234 A (ASAHI CHEM IND CO LTD), 19. Februar 1992 (1992-02-19) Zusammenfassung --- -/-	21, 27, 28



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. August 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

01/09/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Boeker, R

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 422 693 A (THORATEC LAB CORP) 17. April 1991 (1991-04-17) Seite 3, Zeile 8 -Seite 4, Zeile 6; Ansprüche ----	1-28
A	US 6 156 842 A (S. HOENIG ET AL.) 5. Dezember 2000 (2000-12-05) Spalte 8, Zeile 9 - Zeile 23 ----	1-28
A	WO 99 42528 A (MNEMOSCIENCE GMBH ;LANGER ROBERT S (US)) 26. August 1999 (1999-08-26) Ansprüche ----	1-28
A	WO 99 42147 A (MASSACHUSETTS INST TECHNOLOGY) 26. August 1999 (1999-08-26) Ansprüche ----	1-28
A	A. LENDLEIN ET AL.: "AB-polymer networks based on oligo(epsilon-caprolactone) segments showing shape-memory properties" PROC. NATL. ACAD. SCI. USA, Bd. 98, Nr. 3, Januar 2001 (2001-01), Seiten 842-847, XP002251532 das ganze Dokument ----	1-28
T	A. LENDLEIN ET AL.: "Formgedächtnispolymere" ANGEWANDTE CHEMIE, Bd. 114, Nr. 12, 17. Juni 2002 (2002-06-17), Seiten 2138-2162, XP002251533 Weinheim das ganze Dokument -----	1-28

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung und zu selben Patentfamilie gehören

Internationales Patentzeichen

PCT/JP 03/03733

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 04041416	A	12-02-1992	KEINE	
JP 4050234	A	19-02-1992	JP 2008258 C JP 7047642 B	11-01-1996 24-05-1995
EP 0422693	A	17-04-1991	EP 0422693 A2 AT 124072 T AU 5302086 A DE 3650342 D1 EP 0211851 A1 JP 62501778 T US 5506300 A WO 8603980 A1 US 5814705 A	17-04-1991 15-07-1995 29-07-1986 27-07-1995 04-03-1987 16-07-1987 09-04-1996 17-07-1986 29-09-1998
US 6156842	A	05-12-2000	AU 3077999 A BR 9908806 A CA 2322571 A1 CN 1299395 T EP 1062273 A1 JP 2002506105 T NO 20004499 A TW 479063 B WO 9946327 A1 ZA 9901938 A	27-09-1999 18-12-2001 16-09-1999 13-06-2001 27-12-2000 26-02-2002 08-11-2000 11-03-2002 16-09-1999 10-09-2000
WO 9942528	A	26-08-1999	AU 758800 B2 AU 3308499 A BR 9908339 A CA 2316945 A1 EP 1062278 A2 HU 0102138 A2 JP 2002504585 T PL 342996 A1 TR 200002451 T2 WO 9942528 A2 US 2003055198 A1 US 6388043 B1	27-03-2003 06-09-1999 02-10-2001 26-08-1999 27-12-2000 28-09-2001 12-02-2002 16-07-2001 21-03-2001 26-08-1999 20-03-2003 14-05-2002
WO 9942147	A	26-08-1999	AU 751861 B2 AU 2784599 A BR 9907968 A CA 2316190 A1 EP 1056487 A1 HU 0100466 A2 JP 2002503524 T PL 342899 A1 TR 200002450 T2 WO 9942147 A1 US 6160084 A	29-08-2002 06-09-1999 17-10-2000 26-08-1999 06-12-2000 28-06-2001 05-02-2002 16-07-2001 22-01-2001 26-08-1999 12-12-2000